

REMARKS

Favorable reconsideration and allowance of all pending claims in view of the following remarks is respectfully requested.

Claims 1-21, 47-49, 52-54, 57-64, 66-68, 70-72 and 74-79 are pending in this application.

The Examiner has noted that the Information Disclosure Statement filed on March 11, 2005 failed to comply with 37 C.F.R. §1.98(a)(3), because it does not include a concise explanation of the relevance, as it is presently understood by the individual designated in 37 C.F.R. §1.56(c) most knowledgeable about the content of the information, of each patent listed that is not in the English language. Specifically, it is the Examiner's belief that no explanation of the relevance of foreign language reference EP 658572 has been provided and therefore this reference has not been considered. Applicant respectfully submits that EP 658572 discloses an ashless, detergent-dispersant additive composition containing a polyolefin succinic acid anhydride derivative obtained by reacting a polyolefin succinic acid anhydride intermediate with one or more at least bifunctional compounds containing amine and/or hydroxyl groups to provide an additive having a polyimide, polyamide, polyester and/or polyesteramide structure as a final product. EP 658572 further discloses that in the process of preparing the polyolefin succinic acid anhydride intermediate, compounds that adversely affect the reaction rate are added to the reaction in order to reduce and prevent undesirable side reactions such as homopolymerization, copolymerization, alternating polymerization, decarboxylation and resin formation. In addition, EP 658572 discloses intermediates, final products and their preparation procedures prepared according to the invention as compared to known compositions and processes. Accordingly, it is believed that applicant has fully complied with the requirement of 37 C.F.R. §1.98(a)(3). Thus,

it is respectfully requested that the Examiner reconsider this reference. For the Examiner's convenience, a copy of an English language translation of EP 658572 B1 and a copy of EP 658572 B1 (containing an English language version of the claims) are enclosed.

The Examiner has maintained the rejection of Claims 1, 2 and 9-21 under 35 U.S.C. §102 (e) as being anticipated by Harrison et al. U.S. Patent No. 6,451,920 ("Harrison et al."). This rejection is respectfully traversed.

In the Office Action, the Examiner maintains that the claims remain anticipated because "the presence of additional components is not relevant because the claims are entirely open-ended regarding additional components; therefore, the reference meets the claims if a recommended process would result in any of the claimed product, regardless of whether additional components are present."

It is well established that for a prior art reference to evidence lack of novelty (anticipation) of the subject matter of a claim under 35 U.S.C. §102, each and every element as set forth in the claim must be either expressly or inherently described in a single prior art reference. *Verdegall Brothers, Inc. v. Union Oil Co. of Cal.*, 814 F.2d 628, 631, 2 USPQ2d 1051, 1053 (Fed. Cir.), *cert. denied*, 484 U.S. 827 (1987). It is also well established rule that inherency may not be established by probabilities or possibilities. As summarized in *Continental Can Company USA v. Monsanto Company*, 948 F.2d 1264, 1269, 20 USPQ2d 1746, 1749 (Fed. Cir. 1991), "Inherency, however, may not be established by probabilities or possibilities. The mere fact that a certain thing may result from a given set of circumstances is not sufficient."

Harrison et al. disclose the reaction product of a polyPIBSA/acid-catalyzed thermal PIBSA mixture with a polyol. In order for Harrison et al. to anticipate the esterified copolymer

obtained from a reaction product of maleic anhydride/polybutene copolymer and pentaerythritol as essentially recited as the species of Claim 1, the reaction product of the polyPIBSA/acid-catalyzed thermal PIBSA mixture with a polyol disclosed therein must form the esterified copolymer of Claim 1 each and every time. However, the polyPIBSA component is a sterically hindered molecule as compared to the acid-catalyzed thermal PIBSA which is highly reactive. Accordingly, the acid-catalyzed thermal PIBSA will be highly reactive towards a polyol as compared to the sterically hindered polyPIBSA such that the acid-catalyzed thermal PIBSA component could, in theory, consume all of the polyol. Thus, the reaction product of the polyPIBSA/acid-catalyzed thermal PIBSA mixture with a polyol as disclosed in Harrison et al. may not form the esterified copolymer of Claim 1 each and every time the reaction is carried out.

Accordingly, since Harrison et al. cannot be said to inherently teach the esterified copolymer obtained from the recited reaction product as presently set forth in Claim 1, Claims 1, 2 and 9-21 are not anticipated by Harrison et al. Thus, withdrawal of the rejection of Claims 1, 2 and 9-21 under 35 U.S.C. §102 (e) is respectfully requested.

The Examiner has rejected Claims 3-8, 47-49, 52-54, 57-64, 66-68, 70-72 and 74-79 under 35 U.S.C. §103 (a) as being obvious over Harrison et al.

There is likewise no disclosure, suggestion or motivation in Harrison et al. of an esterified copolymer as presently recited in Claims 3-8. Nor is there any suggestion or motivation in Harrison et al. of a lubricating oil concentrate containing the presently recited esterified copolymer of Claims 47-49. Nor is there any suggestion or motivation in Harrison et al. of a lubricating oil composition containing the presently recited esterified copolymer of Claims 52-54 and 57-61. Nor is there any suggestion or motivation in Harrison et al. of a fuel

concentrate containing the presently recited esterified copolymer of Claims 62-64. Nor is there any suggestion or motivation in Harrison et al. of a fuel composition containing the presently recited esterified copolymer of Claims 66-68 and 70-72. Nor is there any suggestion or motivation in Harrison et al. of a method for improving the torque capacity, low temperature operability and anti-shudder durability of a power transmission lubricating oil composition containing the presently recited esterified copolymer of Claims 74-76. Nor is there any suggestion or motivation in Harrison et al. of a method for improving the fuel economy of a diesel engine which comprises operating the diesel engine with a fuel composition containing the presently recited esterified copolymer of Claims 77-79.

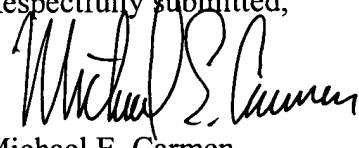
Rather, Harrison et al. disclose the reaction product of a polyPIBSA/acid-catalyzed thermal PIBSA mixture with a polyol. As discussed above, the polyPIBSA component is a sterically hindered molecule as compared to the acid-catalyzed thermal PIBSA which is highly reactive. Accordingly, the acid-catalyzed thermal PIBSA will be highly reactive towards a polyol as compared to the sterically hindered polyPIBSA such that the acid-catalyzed thermal PIBSA component could theoretically consume all of the polyol. Nothing in Harrison et al. would lead one skilled in the art to modify the reaction product of the polyPIBSA/acid-catalyzed thermal PIBSA mixture with a polyol as disclosed therein and arrive at the presently recited esterified copolymer of Claims 3-8. In fact, one skilled in the art would be led away by Harrison, which is concerned with improving the conversion of the polybutene starting material and not to the reaction product obtained from a reaction of the recited copolymer with a polyol. In lacking any suggestion or motivation of the specifically recited esterified copolymer, Claims 3-8, 47-49, 52-54, 57-64, 66-68, 70-72 and 74-79 are believed to be non-obvious, and therefore patentable,

Appln. No. 10/608,512
Response dated November 20, 2006
Reply to Office Action dated June 19, 2006

over Harrison et al. Accordingly withdrawal of the rejection of Claims 3-8, 47-49, 52-54, 57-64, 66-68, 70-72 and 74-79 under 35 U.S.C. §103 (a) is respectfully requested.

For the foregoing reasons, Claims 1-21, 47-49, 52-54, 57-64, 66-68, 70-72 and 74-79 as presented herein are believed to be in condition for allowance. Such early and favorable action is earnestly solicited.

Respectfully submitted,



Michael E. Carmen
Reg. No. 43,533
Attorney for Applicants

M. CARMEN & ASSOCIATES, PLLC
170 Old Country Road – Suite 400
Mineola, NY 11501
Phone: (516) 992-1848
Facsimile: (516) 739-0981
MEC:bg

(19) European Patent Office

(11) EP 0 658 572 B1

(12) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date published and announcement of the reference to the patent granting:

14 July 1999 Patentblatt 1999/28

(51) Int. Cl.⁶: C08F 8/00, C08F 8/46, C10M 145/16, C10M 149/06

(21) Application number: 94106143.4

(22) Date application filed: 20 April 1994

(54) Ashless detergent-dispersant polymeric additive mixtures and process for their manufacture

(84) Treaty countries cited: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Extension countries cited: SI

(30) Priority: 16 December 1993 HU 9303614

(43) Date application published: 21 June 1995 Patentblatt 1995/25

(73) Patent proprietor:

MOL MAGYAR OLAJ ES GAZIPARI RESZVENYTARSASAG

H-2440 Szazhalombatta (HU)

VESZPREMI EGYETEM, H-8201 Veszprem (HU)

(72) Inventors: See original German document for list of inventors

(74) Agent: Viering, Jentschura & Partner, Postfach 22 14 43, 80504 Munich (DE)

(56) Citations: EP-A-0 208 560, EP-A-0 307 132, EP-A-0 422 857

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 18, No. 2010 (C-78) & JP-A-53 071 191 (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO K.K.) 24 June 1978

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 11, No. 315 (C-451) (2762) 14 October 1987 & JP-A-62 101 615 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO. LTD.) 12 May 1987

Note: Anybody can file an opposition against the granted European patent with the European Patent Office within 9 months after the publication of the granting of the European patent. The opposition must be submitted in writing and grounds must be given. It is not considered as submitted until the submission fee has been paid. (Art. 99(1) of the European Patent Treaty).

Description

[0001] The application relates to an ashless, detergent-dispersant polymeric additive composition and a process for manufacturing it. It contains polyolefinsuccinic acid anhydride derivatives and has the effect of increasing the viscosity and the viscosity index and also inhibiting the abrasive effect, and it can be used preferentially to improve the properties of lubricating oils.

[0002] Additives of the nature of polyolefin succinimides or alkenylsuccinic acids have been widely used for thirty years to improve the detergent-dispersant properties of motor oils. Because of their polar and often basic structure, they are suitable for limiting the occurrence of insoluble acidic contaminants and deposits on metal surfaces during operation of the motor. This increases the service life of the motors and the interval between oil changes.

[0003] The so-called modified derivatives, which contain various substances such as sulfur, boron, halogens, molybdenum and copper, exhibit, besides the detergent-dispersant effect, a corrosion-inhibiting (corrosion-retarding) and abrasion-inhibiting effect, and the types substituted by a high-molecular polymer side chain ($M_n > 2000$) also exhibit the effect of increasing the viscosity and the viscosity index.

[0004] The alkenylsuccinic acid derivatives are normally added to the lubricating oils together with other metal-containing detergent-dispersant additives and polymers that improve the flow properties and also oxidation inhibitors, corrosion inhibitors, abration inhibitors, friction-reducing substances and foam controlling agents in order to utilize the advantageous interactions.

[0005] The known further developments of the additives in the last 10 years aim at increasing the detergent-dispersant effectiveness and the other additional effects. This objective can be achieved based on the results of the motor investigations carried out, for example, by increasing the molecular weight of the intermediate and final products produced in the additive synthesis and furthermore by the production of so-called polysuccinimides, polyesters, polyesteramides and similar substances, which are linked together through polar groups (Verkow, H. T.: Mineralöltechnik, 33(9), 17-28, 1988).

[0006] The production of this type of additives was based on the recognition that in the first step of the succinimide synthesis in the reaction of polyolefins with maleic acid anhydride (MAA) under certain circumstances more than one MAA molecule is linked with a polyolefin molecule, or olefin/MAA copolymers are formed. By reacting the intermediates thus produced, which contain more than two carboxyl groups, with amines, polyamines, alcohols, polyalcohols and/or alkanolamines, one obtains final products with polyimide, polyamide, polyester or polyesteramide structure, which exhibit a higher than normal molecular weight (US-PS 4,234,435).

[0007] In spite of their good detergent-dispersant effect, ashless additives of this type have only a low base number because of the removal of most of the very basic amino and imino groups. As compared to

the normal succinimides, they therefore have a less harmful effect on the fluorine-containing sealings of the motors.

[0008] Because of their enhanced detergent-dispersant effect and the substantial viscosity and viscosity index improving effect, the use of ashless additives of this type makes it possible not only to raise the performance level of the motor oils but also to partially replace the common polymer additives to improve the flow properties and thereby reduce the production costs of the motor oils. The known processes differ essentially only in the method for producing the alkenylsuccinic acid anhydride intermediates.

[0009] The preparation of intermediates of this type is described, for example, in US PS 4,234,435 and EP PS 0,208,560. Here the maleic acid anhydride/polyisobutylene ($M_n = 1300 - 5000$) addition ratio is increased above a value of 1.05 by mixing in chlorine catalyst in one or more stages and by the use of increased reaction temperatures (160 - 220 °C). The disadvantage of the process is that chlorine is used, which is disadvantageous both from a technological and from an ecological point of view, and because of the bonding to the polyolefin molecules in the final product is present in an amount of approximately 0.001 - 0.5 wt % referred to the additive.

[0010] Processes are also known in which the addition of polyisobutylene (PIB) and maleic acid anhydride is carried out at high reaction temperatures (above 180 °C) without catalyst. An MAA/PIB addition ratio greater than 1 was here ensured by using a polyisobutylene raw material with improved reactivity and high α -olefin content (over 70%). The disadvantage of this process is that valuable raw materials and high reaction temperatures are used (EP-A-0.271.937).

[0011] A process at low temperature was published in the international application described under number WO 90/03359, according to which a polyisobutylene/maleic acid anhydride copolymer is prepared in an aromatic or chlorinated hydrocarbon solvent using radical initiators. The average of the alternating PIB/MAA units is 1 - 10. By acylation with intermediates of this type one obtains final products that exhibit a wide molecular weight distribution and consequently substantially increases the cold viscosity of the motor oils, which substantially limits the concentration in which they are used.

[0012] Because of the investigation of the relationships between the conditions for the additive synthesis and the effects, it was recognized that the disadvantages cited can be reduced or eliminated by using products that contain polymer additives with a new molecular structure and improved properties, whereby these additives form a composition with an advantageous molecular weight distribution and mixing ratio.

[0013] The object of the invention is an ashless, detergent-dispersant additive composition with polymer structure containing polyolefin succinic acid anhydride derivatives or their oily solution, which can be used in lubricating oil preparations for internal combustion engines, characterized in that it consists of components which on polyolefin chains with the same numerical average molecular weight carry an average of 1.3 - 6 succinic acid anhydride derivative derivative [sic], whereby the amount of the

molecules with more than three succinic acid anhydride derivatives is 0.1 - 15 wt %, and whereby the derivative can be an imide and/or ester and/or amide and/or esteramide derivative, and that the additive composition contains at least two components with different - one lower and one higher - numerical mean molecular weights, whereby the number of the molecules bonded through carboxyl groups in the components with lower mean molecular weight is an average of 2 - 5 and in the components with higher mean molecular weight it is an average of 6 - 50, and whereby the numerical mean molecular weight of the components with lower molecular weight is smaller than six times the mean molecular weight of the starting polyolefin, and the weight ratio of the components with higher numerical mean molecular weight to the components with lower numerical mean molecular weight is 0.01 - 5.

[0014] The object of the invention is furthermore a process for preparing an ashless, detergent-dispersant additive composition containing polyolefin succinic acid anhydride derivatives or their oily solutions, characterized in that maleic acid anhydride is added to the polyolefin with the same numerical mean molecular weight whereby the molar ratio of maleic acid anhydride/polyolefin is 1.5 - 3.5, and the addition is carried out in 20 - 75 wt % of a solvent ensuring a homogenous phase, referred to the reaction mixture, in the presence of 5 - 25 wt % of a radical initiator and 0.01 - 15 wt % of reagent inhibiting side reactions, referred to the maleic acid anhydride, at a pressure of $1 - 5 \times 10^2$ kPa, a temperature of 110 - 180 °C, a time duration of 1 - 16 hours, and a maleic acid anhydride concentration of less than 50 mg/g, and the intermediate product obtained, in which a polyolefin molecule carries an average of 1.3 - 6 succinic acid anhydride groups [and] the amount of molecules with more than three succinic acid anhydride groups is 0.1 - 15% and the spread in the molecular weight distribution, referred to the starting polyolefin, is at the most 50%, is, if desired, diluted with lubricating oil raffinate, clarified with 0.5 - 5 wt % filtration aid and filtered, then the intermediate product is reacted with one or more, at least bifunctional compounds, containing amine and/or hydroxy groups, whereby the molar ratio of the succinic acid anhydride groups to the compound containing amine and/or hydroxy groups is 0.7 - 5.5, and the acylation is carried out in the presence of 0.1 - 2 wt % of a catalyst, referred to the reaction mixture, at a pressure of $1 - 6 \times 10^2$ kPa, a temperature of 120 - 235 °C and for a duration of 2 - 15 hours, and the composition obtained is, if desired, modified, diluted and filtered in a known way.

[0015] An object of the invention is furthermore the intermediate product for producing the above additive compositions and its preparation.

[0016] Preferred polyolefins are the homopolymers and/or copolymers of olefins that have the double bond in the V-position, such as for example, ethylene, propylene, 1-butene, isobutylene and other olefins and diolefins, and also the homo- and/or copolymers of 1,3-butadiene with a numerical mean molecular weight of 600 - 50,000, preferably 800 - 6000. Especially preferred are the polyisobutylenes with a mean molecular weight of 800 - 6000.

[0017] Preferred as polyolefin succinic acid anhydride derivatives are those in which an average of 1.6 - 6, especially preferred an average of 1.3 - 3.0, succinic acid anhydride groups are connected to a polyolefin chain, the amount of molecules with more than three succinic acid anhydride groups is 0.1 - 15 wt %, especially 0.5 - 5 wt %, and the content of free succinic acid anhydride is less than 5 mg/g. The increase in the numerical mean molecular weight of the components, measured with GPC methods, as compared to the molecular weight of polyolefin remains below 50%.

[0018] The succinic acid anhydride derivative can be an imide and/or ester and/or amide and/or esteramide derivative, whereby the derivatives present on a polyolefin chain may be the same or different.

[0019] The additive composition contains at least two components with different - one lower and one higher - numerical mean molecular weights, whereby the numerical mean molecular weight of the components with lower molecular weight is smaller than six times the mean molecular weight of the starting polyolefin, and the weight ratio of the components with higher mean molecular weight to the components with lower mean molecular weight is 0.01 - 5. The molecular weight distribution curve of the components with different molecular weight exhibits a minimum or an inflection point. In the components with lower mean molecular weight the number of the molecules connected through carboxyl groups is an average of 2 - 5. In the components with higher mean molecular weight the number of molecules connected through carboxyl groups is an average of 6 - 50.

[0020] According to a preferred implementation variant, the additive composition according to the invention may be present in the form of an oily solution. The amount of the oil in the oily solution is at least 30 wt %, especially 30 - 80 wt %. Preferred as oils are the common oil raffinates, lubricating oils or base oils.

[0021] According to the process according to the invention, maleic acid anhydride is added to a polyolefin chain. During the reaction the double bond of the maleic acid anhydride opens and adds to the double bond of the polyolefin. The chain thus obtained consequently carries succinic acid anhydride groups.

[0022] The first step of the additive synthesis, i.e., the addition of polyolefin and maleic acid anhydride, is carried out in the presence of a solvent ensuring a good conversion, in a homogeneous phase, at low temperatures that are favorable from an energy point of view, with parameters that prevent the undesirable side reactions such as the production of alternating polyolefin/maleic acid anhydride copolymers and/or homopolymers, and, if necessary, while mixing into the reaction mixture inhibitors and/or compounds adversely affecting the reaction rate.

[0023] The reaction of polyolefin with maleic acid anhydride is therefore carried out in the presence of, referred to the reaction mixture, 20 - 75 wt %, especially 35 - 60 wt %, of a solvent which also contains components with a boiling point in the range of 110 - 250 °C and dissolves the starting materials and

intermediates well, at a temperature of 110 - 180 °C, especially 120 - 160 °C, and for a duration of 1 - 16 hours, with a polyolefin/maleic acid anhydride molar ratio of 1 : 1.5 - 3.5, in the presence of, referred to the maleic acid anhydride, 5 - 25 wt % of a radical initiator such as peroxide, azobisisobutyronitrile or cumene hydroperoxide, and 0.01 - 5 wt % of a reagent inhibiting side reactions or their mixture, at a pressure of 1 - 5 x 10² kPa in an inert atmosphere such as a nitrogen atmosphere.

[0024] It was determined that a high maleic acid anhydride/polyolefin mean linkage ratio and a reduced amount of byproducts insoluble in the oil can be achieved when hydrocarbons that contain at least 20% of the carbon atoms on aromatic bonds and contain more than 5 wt % of components with a boiling point below 250 °C are used as solvent or solvent mixture. For the purpose of reducing the amount of byproducts insoluble in the oil, it is essential that the concentration of maleic acid anhydride in the reaction charge during the addition be kept below a value of 55 mg/kg. This condition can be met, for example, by adding at a suitable rate maleic acid anhydride and radical initiator decomposing at temperatures of 80 - 260 °C.

[0025] In order to achieve this, the radical initiator can be added in two or more parts or continuously.

[0026] Preferred as initiators are organic peroxides, hydroperoxides or azo compounds such as benzoyl peroxide, di-*tert*-butyl peroxide, azobisisobutyronitrile, azodicarbamide or their mixtures.

[0027] The undesirable side reactions such as homopolymerization, copolymerization, alternating polymerization, decarboxylation and resin formation are reduced and prevented with the help of compounds that adversely affect the reaction rate. As such it is possible to cite carboxylic acids, dicarboxylic acids or anhydrides, hydroxycarboxylic acids, ketones, ethers, esters and alcohols with 1 - 20 carbon atoms, or their mixtures and derivatives. Preferred are DL-maleic acid, hydroquinone, isopropyl alcohol, and succinic acid monobutyl ester. The amount of these auxiliary substances is 0.01 - 5 wt %.

[0028] If the solvent content of the bright yellow-brown intermediate products is to be recirculated, the components with a boiling point below 250 °C can be boiled off, and the residue can, if desired, be diluted with petroleum raffinate, especially with 20 - 60 wt % lubricating oil distillate with a viscosity of 2 - 15 mm²/s at 100 °C. The solution of the intermediate products can, if desired, be filtered with or without 0.5 - 5 wt % filtering aid.

[0029] In the second step of the additive synthesis, that is, in the acylation by reacting the intermediates in hydrocarbon and/or oil raffinate as solvent at a temperature of 120 - 235 °C, especially 160 - 215 °C, in an inert atmosphere such as a nitrogen atmosphere under a pressure of 1 - 6 x 10² kPa and in the presence of 0.1 - 2 wt % catalyst with polyamines, polyalcohols, alkanolamines or their mixtures and/or derivatives that contain at least two functional groups, one surprisingly obtains an additive mixture with polysuccinimide and/or polyester and/or polyesteramide structure, which, depending on the reagents used and the molar ratios, contains several components with distinct different molecular weights.

[0030] Preferred as polyfunctional polyamines are, for example, ethylenediamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine and cyclic polyamines such as piperazine or diethyleneaminopiperazine or their mixtures. Preferred as polyalcohols are ethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, glycerine, trimethylolpropane or pentaerythrone. Preferred as amino alcohols are, for example, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine or their mixtures.

[0031] Because the ratio of polymers with different mean molecular weight in the additive can be influenced over a wide range by the nature and the molar ratio of the reagents, the various requirements on motor oil compositions can be satisfied by small changes in the preparation conditions. It was determined that those additive compositions in which the weight ratio of components with higher molecular weight to components with lower molecular weight is 0.01 - 5 exhibit an especially favorable composition. The mean molecular weight of the components with lower molecular weight is at the most six times the mean molecular weight of the PIB used as starting material. The acylation circumstances are preferably chosen such that in the condensation forming amides, imides and esters several linkages, that is, connections, are produced with polyamide, polyimide or polyester structure or with their combinations. For this purpose, the molar ratio of the succinic acid anhydride groups of the intermediate product to the acylated reagent is kept between 0.7 and 5.5 : 1, especially between 1.7 and 4.5 : 1. In order to ensure a favorable conversion, in the acylation the reaction duration is kept at 2 - 15 hours, and the concentration of the common acid and base catalysts is kept at 0.1 - 2 wt %.

[0032] During the acylation acidic and basic compounds can be used as catalyst, preferably petroleum sulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, sulfuric acid, potassium hydroxide, triethanolamine or ethanolamine, and ion exchange resins can also be used, preferably in the H⁺ form.

[0033] For the formation of polyesters, which is a variant of acylation, as catalyst one preferably uses petroleum sulfonic acid, which previously was used as ester-forming catalyst only in the preparation of alkenylsuccinic acid ester with low molecular weight ($M < 3500$) (HU PS 205 778). After the acylation, modification or neutralization can be carried out as subsequent conversions, which reduce the unreacted acid content and/or ensure other favorable side effects such as corrosion reduction, abrasion inhibition, or oxidation inhibition. For this purpose, the charge is mixed with, referred to the reaction mixture, 0.1 - 8 wt % modification compound, and it is stirred at a temperature of 80 - 230 °C for 0.5 - 10 hours in an inert atmosphere.

[0034] For the modification it is possible to use the common modification compounds such as elemental sulfur, compounds with an active sulfur content, phosphorus pentasulfide, boric acid or their derivatives, zinc compounds such as zinc dialkylthiophosphate, copper compounds such as organic copper salts or complexes, molybdenum oxide, organic acids such as fatty acids, hydroxyacetic acid, maleic acid, fumaric acid, acid amides, alkenylsuccinimide or their mixtures or derivatives.

[0035] After the acylation or the modification, the volatile components are boiled off from the reaction mixture at a temperature of 160 - 210 °C and a pressure below atmospheric pressure, and the reaction product obtained is, if desired, diluted with lubricating oil raffinate, cooled and filtered with or without filtering aid.

[0036] It should be noted that the effects of the components with two different molecular weights exhibit substantial differences, whereby additive compositions with a higher content of components with lower molecular weight exhibit an improved acid neutralizing effect and higher coating removing effect, whereas additive compositions with a higher content of components with higher molecular weight exhibit an improved dispersion stabilizing, viscosity and viscosity index increasing and abrasion inhibiting effect.

[0037] The numerical mean molecular weight, mentioned in the definition of the components present in the composition according to the invention, can be determined from the following equation:

$$M_n = \frac{3n_i M_i}{3n_i}$$

in which

M_n is the numerical mean molecular weight,

n_i is the molar number of the i-th polymer molecule, and

M_i is the molecular weight of the i-th polymer molecule.

[0038] The degree of polydispersity, characterizing the widening of the molecular weight distribution, can be determined from the ratio of the mass weighted, mean molecular weight to the numerical mean molecular weight. The mass weighted, mean molecular weight can be expressed with the follow equation:

$$M_w = \frac{3n_i M_i^2}{3n_i M_i}$$

in which

M_w is the mass weighted, mean molecular weight,

and the other variables have the above cited meanings.

[0039] The properties of the ashless detergent-dispersant additive composition according to the invention, its preparation according to the invention and the advantages of its use will be explained in more detail in the following examples. Examples A, B, C, D, E, H, I and K describe the intermediate products according to the invention and their preparation. Examples 1 - 11, 17, 22, 24, 26 - 30 describe the final products according to the invention and their preparation, and examples F, G and J and also 12 - 16, 18 - 21, 23 and 25 describe known compositions and known processes.

Example A

[0040] 1125 g (0.5 mol) polyisobutylene ($M_n = 2250$) and 1450 g xylene are placed in a pressure-resistant autoclave, from which air can be pumped out and which is equipped with a stirrer, a thermometer and a connection for supplying inert gas. The autoclave has a useful volume of 3.0 dm^3 , and on its upper part it is connected through a condenser to the line of a steam trap. The mixture is heated under an inert atmosphere to a temperature of 126°C , and while stirring is being carried out 98.6 g (1 mol) maleic acid anhydride is being added at a rate of 24.6 g/hour and 11.9 g di-*tert*-butyl peroxide is added at a rate of 1.7 g/hour. After 1 hour has passed, the charge is mixed with 30 mmol butyl alcohol. After this has been added, the charge is stirred for one additional hour under the same conditions. The xylene and the volatile unreacted components are removed by distillation over a duration of 1.5 hours at a temperature of 140°C and a pressure of 15 kPa. The intermediate product is diluted in the autoclave with 1200 g lubricating oil raffinate (viscosity $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ [100°C], viscosity index 90, solidification point -12 $^\circ\text{C}$). After homogenization, the charge is clarified at a temperature of $135 - 150^\circ\text{C}$ in the presence of 3.5 wt % filtering aid and then filtered. The yellow-brown, viscous, oily intermediate product exhibits an acid number of 44.6 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 3.1 mg/g and contains an average of 1.9 succinic acid anhydride groups per PIB molecule.

[0041] The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 0.3 wt %. The increase in the mean molecular weight of the intermediate product is 13% referred to the polyisobutylene.

Example B

[0042] 1125 g (0.5 mol) polyisobutylene with a mean molecular weight of $M_n = 2250$ and 350 g aromatic oil (mol rt., a solvent with high aromatic content) are placed in an autoclave, which has been described in example A. The mixture is heated under an inert atmosphere under a pressure of $5 \times 10^2 \text{ kPa}$ while stirring to a temperature of $139 \pm 8^\circ\text{C}$, and within 2 hours and in seven equal parts 11.9 g di-*tert*-butyl peroxide and 1.7 g cumene hydroperoxide and in four parts 118.3 (1.2 mol) maleic acid anhydride are added, and before the third addition of maleic acid anhydride 100 mmol succinic acid monobutyl ester is added. Aromatic oil and the volatile components are distilled off at a temperature of 155°C and a pressure of 12 kPa. The intermediate product is diluted with SN-150/A refined oil distillate (mol rt.) at a temperature of 140°C while it is being stirred. The unfiltered, dilute intermediate product is clarified with 0.75 wt % filtering aid and filtered at a temperature of 110°C . The diluted and filtered intermediate product exhibits an acid number of 51.7 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 3.6 mg/g and,

referred to a PIB molecule, a mean succinic acid anhydride content of 2.2. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 0.4 wt %.

Example C

[0043] 1200 g (0.5 mol) polypropylene and 400 g (0.35 mol) polyisobutylsuccinic acid anhydride (HU PS 197 936) are mixed with 0.1 kg xylene in an autoclave, which has been described in example A, and the mixture is mixed in an inert atmosphere at a temperature of 125, 130, 135, 140, 145 and 155 ± 3 °C in 6 or 7 equal fractions with 128.2 g (1.3 mol) maleic acid anhydride or a mixture of 11.9 g di-*tert*-butyl peroxide and 3.4 g cumene hydroperoxide, and before the second initiator is added it is mixed with 80 mmol DL-maleic acid. The unreacted maleic acid anhydride is removed at a temperature of 195 °C and an absolute pressure of 10 kPa. The product of the reaction is then mixed with 1450 g lubricating oil raffinate according to example A, and the mixture thus obtained is filtered in the presence of 2.5 wt % clearing agent. The filtered and diluted intermediate product exhibits an acid number of 50.2 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 3.6 mg/g and, referred to a PIB molecule, a succinic acid anhydride content of 2.2. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 10.6 wt %.

Example D

[0044] 200 g extract, which is produced by refining with furfural and was refined with sulfuric acid and treated with diatomaceous earth, and 1100 g (0.25 mol) polyisobutylene were mixed in an autoclave, which has been described in example A, in an inert atmosphere and stirred at a temperature of 150 °C. The mixture is then mixed at a pressure of 2×10^2 kPa within 2 hours in 5 or 10 parts with 74 g maleic acid anhydride and 16.2 g di-*tert*-butyl peroxide, and before the second, third and fourth addition of maleic acid anhydride it is mixed with a mixture of 60 mmol succinic acid monobutyl ester and 40 mmol isopropyl alcohol in three equal parts. The maleic acid anhydride is removed at a temperature of 205 °C and a pressure of 15 kPa. The residue is diluted with 900 g oil according to example A and then filtered in the presence of 2 wt % common filtering aids. The diluted intermediate product obtained exhibits an acid number of 32.8 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 2.1 mg/g and, referred to a PIB molecule, a mean succinic acid anhydride content of 2.7. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 2.5 wt %.

Example E

[0045] In an autoclave, which has been described in example A, 1125 g (0.5 mol) polyisobutylene and 100 mmol hydroquinone reaction regulator are added to 280 g solvent according to example B in an inert atmosphere at atmospheric pressure and while stirring, and then 10.2 g di-*tert*-butyl peroxide and 3.4 g azobisisobutyronitrile initiators and then 128.2 g (1.3 mol) maleic acid anhydride are added and left to react at a temperature of 140 °C for 7 hours. The initiators and the maleic acid anhydride are here added to the reaction charge in 6 equal parts. The unreacted volatile components are then removed at a temperature of 145 °C and an absolute pressure of 12 kPa within 1.5 hours. The residue is diluted with 1150 g oil according to example B and filtered. The intermediate product obtained exhibits an acid number of 54.9 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 2.8 mg/kg and, referred to one polyisobutylene molecule, a succinic acid anhydride content of 2.3. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 2.0 wt %.

Example F

[0046] 1300 g (1.0 mol) polyisobutylene and 350 g xylene are placed in an autoclave, which has been described in example A. The mixture is heated to a temperature of 135 °C while it is being stirred in an inert atmosphere, and mixed over 6 hours in 4 or 6 equal parts with 216.9 g maleic acid anhydride and 5.5 g di-*tert*-butyl peroxide. After distillation at a temperature of 145 °C and an absolute pressure of 15 kPa and after 2 hours the charge is diluted with 1400 g oil according to example A, mixed with 3 wt % clarifying agent and filtered. The diluted intermediate product exhibits an acid number of 70.5 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 3.3 mg KOH/g, and, referred to one PIB molecule, a mean succinic acid anhydride content of 1.7. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 41.0 wt %. The increase in the mean molecular weight of the intermediate product referred to polyisobutylene is 110%.

Example G

[0047] 1125 g (0.5 mol) polyisobutylene and 350 g xylene are placed in an autoclave, which has been described in example A. The mixture is heated while it is being stirred in an inert atmosphere and at atmospheric pressure to a temperature of 145 °C. Within 6 hours 98.6 g maleic acid anhydride is added to the mixture, and then 1.9 g cumene hydroperoxide and 3.4 g di-*tert*-butyl peroxide are added in 4 or 7 equal parts. The unreacted volatile components are distilled off at a temperature of 150 °C and a pressure of 15 kPa and over a period of 1 hour. The intermediate product obtained is diluted with 1150 g oil

according to example A and filtered in the presence of 3 wt % filtering aid. The diluted and filtered intermediate product exhibits an acid number of 43.4 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 2.5 mg/g, and, referred to one PIB molecule, a succinic acid anhydride content of 1.8. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 34.0 wt %.

Example H

[0048] 1425 g (1.5 mol) polyisobutylene and 480 g xylene are placed in an autoclave, which has been described in example A. The mixture is heated to a temperature of 138 °C in an inert atmosphere under atmospheric pressure while it is being stirred. At this temperature 88.7 g maleic acid anhydride in four parts and 0.9 g di-*tert*-butyl peroxide in seven parts are added to the mixture each hour. 20 mmol isopropyl alcohol and 5 mmol DL-maleic acid are added as reaction regulators in two parts after the first and the second addition of maleic acid anhydride. After the third addition of maleic acid anhydride, the pressure in the reaction space is increased to a value of 2×10^2 kPa. After that the unreacted volatile components from the reaction charge are distilled off at a temperature of 140 °C and at a pressure of 15 kPa within 1.5 hours. The intermediate product obtained is diluted with 840 g oil according to example B and filtered using 5 wt % filtering aid. The diluted and filtered intermediate product exhibits an acid number of 139.9 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 3.8 mg/g and, referred to one PIB molecule, a mean succinic acid anhydride content of 2.7. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 1.7 wt %.

Example I

[0049] Within 4 hours 157.8 g maleic acid anhydride and likewise within 4 hours in five parts cumene hydroperoxide and 19.4 g di-*tert*-butyl peroxide are added to a mixture of 280 g (0.8 mol) isobutylene/butadiene copolymer and 550 g solvent according to example B at a temperature of 137 °C and under an inert atmosphere in a closed system in an autoclave, which has been described in example A, and later on after the first, second and third additions of maleic acid anhydride 24 mmol hydroquinone and 6 mmol succinic acid monobutyl ester are added in three equal parts. After that the unreacted volatile components from the reaction charge are removed at a temperature of 145 °C and a pressure of 15 kPa within 1.5 hours. The intermediate product obtained is diluted with 1380 g oil according to example A and clarified in the presence of filtering aids and filtered. The diluted and filtered intermediate product exhibits an acid number of 82.4 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 3.2 mg/g and a mean

succinic acid anhydride content per molecule of 2.5. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 4.6 wt %.

Example J

[0050] 2150 g (0.5 mol) polyisobutylene and 400 g xylene are placed in an autoclave, which has been described in example A. 197.2 [g] maleic acid anhydride, 18.0 g di-*tert*-butyl peroxide and 15 mmol succinic acid monobutyl ester are added to this mixture under an inert atmosphere and at a pressure of 3.5×10^2 kPa, and the addition is continued for 7 hours at a temperature of 178 °C. After the volatile components have been removed according to example I and dilution has been carried with 800 g oil according to example B and filtering has been carried out, an intermediate product is obtained with an acid number of 50.9 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 18.4 mg/g and a mean succinic acid anhydride content per molecule of 2.2. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 16.6 wt %.

Example K

[0051] In an autoclave, which has been described in example A, 1200 g selectively hydrated isobutylene/butadiene copolymer is dissolved in a 500 g mixture of xylene and oil according to example B with a volume ratio of 40 : 60 and heated to a temperature of 150 °C. Within 5 hours 138 g maleic acid anhydride in three equal parts, 13.8 g di-*tert*-butyl peroxide initiator in five equal parts and 50 g isopropyl alcohol reaction regulator in four equal parts are added. The charge is left to react at a pressure of 4.3×10^2 kPa. After that it is adjusted to a pressure of 10 kPa and a temperature of 135 °C, and under these conditions it is freed of xylene and other volatile components. The residue is diluted with 750 g dilution oil according to example 1 and filtered in the presence of 4 wt % filtering aid. The intermediate product obtained exhibits an acid number of 58.1 mg KOH/g, a maleic acid anhydride content of 2.9 mg/g and a succinic acid content per molecule of 2.6. The amount of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule is 3.7 wt %.

Example 1

[0052] 503 g (200 mmol) intermediate product according to example A is placed in an autoclave equipped with a stirrer, a supply system, a condenser, a sample removal system, a connection for supplying nitrogen, a thermometer and a manometer, and at a temperature of 40 °C it is mixed with 9.45 g

(50 mmol) tetraethylenepentamine and as catalyst to increase the conversion 0.1 wt % triethanolamine. The charge is heated to a temperature of 175 - 180 °C in an inert atmosphere and at atmospheric pressure while it is being stirred, and at this temperature it is acylated for 5 hours. The charge is then mixed with 2.06 g (200 mmol) diethylenetriamine and stirred at a temperature of 185 °C and at pressures of 50, 30 and 10 kPa for an additional 1 hour at each pressure level. The final product exhibits a nitrogen content of 0.83 wt %; the ratio of components with a higher molecular weight to those with a lower molecular weight is 0.33.

Example 2

[0053] One proceeds as in example 1 but with the difference that the acylation is not carried out with tetraethylenepentamine but instead in the presence of 6.18 g (60 mmol) diethylenetriamine and without subsequent modification. During the last 3 hours of the acylation the pressure is adjusted to a value of 300 kPa, and for an additional 1 hour it is set to 10 kPa. After filtration in the presence of 1 wt % filtration aid, the final product obtained exhibits a nitrogen content of 0.49 wt %. The ratio of components with a higher molecular weight to those with a lower molecular weight is 3.0.

Example 3

[0054] The additive composition is prepared similar to example 2 but with the difference that the diethylenetriamine (8.24 g, 80 mmol) and the triethanolamine (0.05 mmol) are added to the acylation reagent in two parts, at the beginning of the reaction and at half time. The charge is cooled to a temperature of 120 °C and mixed with 0.93 mmol boric acid. The charge is stirred at a temperature of 180 °C and a pressure of 1.5×10^2 kPa for 2 hours and filtered in the presence of 1.5 wt % filtering aid. The final product exhibits a nitrogen content of 0.65 wt %, and the ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 2.1.

Example 4

[0055] 503 g (200 mmol) intermediate product according to example A is placed in an autoclave, which has been described in example 1, and first it is mixed at room temperature and then at a temperature of 140 °C with 2.06 g (20 mmol) diethylenetriamine or 5.84 g (40 mmol) triethylenetetramine and 3.7 g (40 mmol) glycerine and then with 0.05 mmol sulfuric acid. The acylation is carried out in an inert atmosphere with stirring at a pressure of 50 kPa for 4 hours, whereby the temperature is increased at a rate

of 20 °C per hour to a value of 190 °C. After that the charge is mixed with 6 mmol chromium sulfide for modification and left to react at a temperature of 195 °C and a pressure of 2×10^2 kPa for 3 hours. The charge is filtered in the presence of 1 wt % filtering aid at a temperature of 120 °C. The final product exhibits a nitrogen content of 0.59 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 1.0.

Example 5

[0056] 434 g (200 mmol) of the intermediate product according to example B is placed in an autoclave, which has been described in example 1, and is mixed at room temperature with 0.6 g (10 mmol) ethylenediamine, at a temperature of 80 °C with 7.56 g (40 mmol) tetraethylenepentamine and at a temperature of 140 °C with 0.1 wt % sulfuric acid and 2.76 g (30 mmol) glycerine at atmospheric pressure and under a nitrogen atmosphere and left to react at a temperature of 200 °C for 9 hours. In this phase of the synthesis the temperature is increased at a rate of approximately 30 °C per hour. Then the charge is cooled to a temperature of 120 °C, mixed with 10 mmol copper acetate, and modified at a temperature of 175 °C for 3 hours under a pressure of 2.5×10^2 kPa and finally 10 kPa. The filtered final product exhibits a nitrogen content of 0.7 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.18.

Example 6

[0057] In an autoclave, which has been described in example 1, 434 g (200 mmol) intermediate product according to example A in the presence of 0.2 wt % petroleum sulfonic acid as conversion-increasing catalyst is mixed with 7.37 g (80 mmol) glycerin in two parts at room temperature and at a temperature of 130 °C, and it is acylated in an inert atmosphere at a temperature of 210 °C and a pressure of 4×10^2 kPa for 4 hours or at 10 kPa for 3.5 hours. The charge is then cooled to a temperature of 120 °C, mixed with 6.18 g (60 mmol) diethylenetriamine, and stirred at a temperature of 155 °C and a pressure of 65 kPa for 1 hour and then at a temperature of 185 °C and a pressure of 15 kPa for 2 hours. The final product, filtered in the presence of 1 wt % filtering aid, exhibits a nitrogen content of 0.55 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.8.

Example 7

[0058] In an autoclave, which has been described in example 1, 434 g (20 mmol) intermediate product according to example E is mixed in an inert atmosphere while being stirred with 1.03 g (10 mmol) diethylenetriamine at a temperature of 85 °C for a duration of approximately 10 minutes, and after that it is mixed with 10.5 g (100 mmol) diethanolamine at a temperature of 110 °C for a duration of 30 minutes, and finally with 6.84 g (90 mmol) diethylene glycol at a temperature of 130 °C for a duration of 20 minutes. To the charge one adds 27.2 g (200 mmol) pentaerythrite and heats at a rate of 30 °C per hour to

a temperature of 180 °C and to a pressure of 5×10^2 kPa. Acylation is carried out for 3 hours under these conditions. The final product, obtained after filtration in the presence of 1 wt % clarifying agent, exhibits a nitrogen content of 0.4 wt %. Components with higher and lower molecular weight cannot be distinguished in the product.

Example 8

[0059] In an autoclave, which has been described in example 1, 434 g (200 mmol) intermediate product according to example B is mixed with 464 g (45 mmol) diethylenetriamine in an inert atmosphere at room temperature and in the presence of 2.0 g ethanolamine while stirring is carried out. After a reaction at a temperature of 170 °C and a duration of 2 hours, 1.36 g (10 mmol) pentaerythrone is added, and this is left to react further for an additional 2 hours at a pressure of 15 kPa. The charge is cooled to a temperature of 100 °C, mixed with 5 mmol sulfur, and stirred for an additional 3 hours at a temperature of 180 °C and a pressure of 6×10^2 kPa. The charge is then filtered in the presence of 0.5 wt % filtering aid. The product exhibits a nitrogen content of 0.41 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 2.3.

Example 9

[0060] In an autoclave, which has been described in the previous example, 434 g (200 mmol) intermediate product according to example B is mixed first with 1.52 g (15 mmol) diethylenetriamine and then with 1.46 g (10 mmol) triethylenetetramine. After that 4 g Amberlist 15 ion exchange resin in the H⁺ form is added to the charge, and the charge is heated in an inert atmosphere to a temperature of 125 °C while it is being stirred. After that 6.8 g (50 mmol) pentaerythrone is added, and stirring is carried out for 6 hours at a temperature of 205 °C and a pressure of 2×10^2 kPa and after that for 2 hours at a pressure of 20 kPa. The charge is cooled to a temperature of 140 °C, mixed with 50 mmol molybdenum oxide and left to react for 2 hours at a temperature of 195 °C and at a pressure of 2×10^2 kPa. After filtration in the presence of 1.5 wt % filtering aid, the final product exhibits a nitrogen content of 0.25 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.05.

Example 10

[0061] 0.47 g (200 mmol) intermediate product according to example C is placed in an autoclave, which has been described in example 1. To this one adds in an inert atmosphere, while stirring, under atmospheric conditions and in the presence of 0.2 wt % petroleum sulfonic acid as conversion-increasing catalyst at a temperature of 30 °C 1.49 g (10 mmol) triethanolamine, at a temperature of 125 °C 3.8 g (50 mmol) diethylene glycol and at a temperature of 140 °C 9.45 g (70 mmol) trimethylolpropane. For this purpose the temperature is increased at a rate of 40 °C per hour. The charge is stirred at a temperature of 198 °C at atmospheric pressure for 5 hours, and after that it is stirred for 2 hours at a pressure of 15 kPa. After filtering in the presence of 1 wt % filtering aid, the final product exhibits a nitrogen content of 0.03 wt % (300 ppm). The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.1

Example 11

[0062] In an autoclave, which has been described in example 1, 513.1 g (150 mmol) intermediate product according to example D is left to react with 7.56 g (40 mmol) tetraethylenepentamine in an inert atmosphere for approximately 1.5 hours, whereby the charge was heated at a rate of 80 °C per hour. The acylation is carried out at a temperature of 175 °C for 4 hours at atmospheric pressure and after that for a duration of 1 hour at a pressure of 50 kPa. The charge is mixed at a temperature of 120 °C with 2.06 g (20 mmol) diethylenetriamine and stirred at a temperature of 185 °C and a pressure of 5×10^2 kPa for 3 hours and at a pressure of 10 kPa for 2 hours. The filtered final product exhibits a nitrogen content of 0.68 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 5.0.

Example 12

[0063] In an autoclave, which has been described in example 1, 408.7 (200 mmol) intermediate product according to example E is first left to react with 0.6 g ethylenediamine for a duration of 30 minutes in an inert atmosphere at room temperature while it is being stirred, and after that it is mixed with a mixture of 9.0 g (60 mmol) triethylene glycol and 1.38 g (15 mmol) glycerin at a temperature of 85 °C in the presence of 0.5 wt % petroleum sulfonic acid catalyst. The charge is acylated at a temperature of 200 °C for 4 hours at atmospheric pressure and for 4 hours at a pressure of 40 kPa. After that it is mixed with 5 mol copper acetate at a temperature of 110 °C. The modification is carried out at a temperature of 190 °C

and a pressure of 3×10^2 kPa for a duration of 3 hours. The charge is filtered in the presence of 1 wt % filtering aid. The final product exhibits a nitrogen content of 0.06 wt %, a content of components with lower molecular weight of 97 wt % and a content of components with higher molecular weight of 3 wt %.

Example 13

[0064] 477.5 g (300 mmol) intermediate product according to example F is placed in an autoclave, which has been described in example 1. In an inert atmosphere and while stirring at room temperature one adds 5.15 g (50 mmol) diethylenetriamine. At a temperature of 70 °C one adds 9.45 g (50 mmol) tetraethylenepentamine and leaves this to react for 2 hours at a temperature of 130 °C. Then one adds drop by drop an additional 5.15 g (50 mmol) diethylenetriamine and 9.45 g (500 mmol) tetraethylenepentamine. The charge is left to react for 4 hours at a temperature of 190 °C under atmospheric conditions; it is clarified in the presence of 1 wt % filtering aid and filtered at a temperature of 120 °C. The final product exhibits a nitrogen content of 2.2 wt %. It has a homogeneous molecular weight distribution, that is, components with lower and components with higher molecular weight cannot be determined separately.

Example 14

[0065] One mixes 477.5 g (300 mmol) intermediate product according to example F in an inert atmosphere while stirring and in the presence of 1 wt % petroleum sulfonic acid at a temperature of 110 °C with 3.7 g (40 mmol) glycerin and after 1 hour with 10.2 g (75 mmol) pentaerythrite and heats the charge to a temperature of 150 °C. One adds an additional 56.6 g of a glycerin/pentaerythrite mixture (40 mmol glycerin and 35 mmol pentaerythrite) and acylates at a temperature of 205 °C and a pressure of 2×10^2 kPa for a duration of 8 hours. After that one adds 1.89 g (10 mmol) tetraethylenepentamine to the charge and stirs it at atmospheric pressure and a temperature of 180 °C for 3 hours. The final product obtained is difficult to filter, exhibits a nitrogen content of 0.08 wt % and is only partially soluble in base oil.

Example 15

[0066] In an autoclave, which has been described in example 1, 517.1 g intermediate product according to example G is mixed with 4.4 g (30 mmol) triethylenetetramine and 5 mmol triethanolamine with

continuous stirring at room temperature and atmospheric pressure in an inert atmosphere. The charge is stirred at a temperature of 220 °C for 4 hours, then mixed with 5.3 g (70 mmol) diethylene glycol and acylated for an additional 3 hours at a temperature of 240 °C and atmospheric pressure. The charge is left to react with 5 mmol sulfur for 3 hours at a temperature of 190 °C, and then it is filtered in the presence of 1 wt % filtering aid. The final product exhibits a nitrogen content of 0.22 wt % and a homogeneous molecular weight distribution, that is, the components with lower and the components with higher molecular weight cannot be determined separately.

Example 16

[0067] In an autoclave, which has been described in example 1, 517.1 g (200 mmol) intermediate product according to example B in the presence of 10 mmol sulfuric acid as a conversion-increasing catalyst is mixed with 1.55 g (15 mmol) diethylenetriamine at room temperature and atmospheric pressure with continuous stirring and acylated for 6 hours at a temperature of 190 °C and a pressure of 15×10^2 kPa. After that one adds 1.9 g (10 mmol) tetraethylenepentamine and stirs the charge at a temperature of 215 °C and a pressure of 10^3 kPa for 2 hours. The final product, filtered at a temperature of 120 °C and in the presence of 1 wt % filtering aid, exhibits a nitrogen content of 0.36 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.25.

Example 17

[0068] In an autoclave, which has been described in example 1, 320.8 g (400 mmol) intermediate product according to example H is mixed in an inert atmosphere with 10.3 g (100 mmol) diethylenetriamine and left to react for 1 hour at a temperature of 120 °C. After that one adds 1.0 wt % petroleum sulfonic acid and 2.76 g (30 mmol) glycerin. The charge is stirred at a temperature of 180 °C and a pressure of 6×10^2 kPa for 6 hours. The acylation is continued at a temperature of 190 °C and a pressure of 10 kPa. One finally adds 2.5 g (40 mmol) boric acid at a temperature of 130 °C and modifies at a temperature of 175 °C and atmospheric pressure for 8 hours. After filtering in the presence of 1 wt % filtering aid, one obtains the final product with a nitrogen content of 1.05 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 1.8.

Example 18

[0069] 320.8 g (400 mmol) intermediate product according to example H is placed in an autoclave, which has been described in example 1. It is mixed in a nitrogen atmosphere, at room temperature and with continuous stirring with 10.3 g (100 mmol) diethylenetriamine. After that it is mixed at a temperature of 120 °C with 37.8 g (200 mmol) tetraethylenepentamine and acylated at a temperature of 250 °C for 2 hours. 13.6 g (100 mmol) pentaerythrone and 1.4 g petroleum sulfonic acid as a conversion-increasing catalyst are added to the charge, which is left to react for 3 hours at a pressure of 15 kPa. The final product is filtered in the presence of 3 wt % filtering aid. The poorly filterable final product is poorly soluble in base oil.

Example 19

[0070] Within 2 hours 27.3 g (200 mmol) pentaerythrone and 15 g petroleum sulfonic acid in 4 equal parts are added to an intermediate product of the type and quantity described in the previous example at a temperature of 110 °C in an inert atmosphere and under continuous stirring. The charge is left at a temperature of 110 °C and a pressure of 1.5×10^2 kPa for 9 hours, and it is allowed to acylate for an additional 1 hour at a pressure of 15 kPa. The charge is clarified in the presence of 2 wt % clarifying agent at a temperature of 100 °C for 0.5 hour and filtered. The final product obtained is poorly soluble in base oil.

Example 20

[0071] In an autoclave, which has been described in example 1, at a temperature of 50 - 150 °C, 408.5 g (300 mmol) intermediate product according to example 1 is mixed in four equal parts with 10.6 g of a mixture of glycerine and pentaerythrite with a molar ratio of 1 : 1 and with 0.8 wt % petroleum sulfonic acid as catalyst and acylated for 7 hours at a pressure of 50 kPa and a temperature of 195 °C. The charge is cooled to a temperature of 120 °C, mixed within 0.3 hours with 3.1 g (30 mmol) diethylenetriamine and stirred at a temperature of 170 °C first at a pressure of 4×10^2 kPa and then at a pressure of 15 kPa for 1 hour. The filtered final product has a nitrogen content of 0.28 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.2.

Example 21

[0072] Of the intermediate product according to example J, which exhibits a high content of free maleic acid anhydride and of compounds with more than three succinic acid anhydride groups per molecule, 440.9 g (200 mmol) is placed in an autoclave, which has been described in example 1, mixed with 1.5 g potassium hydroxide, and then in an inert atmosphere under atmospheric conditions and with continuous stirring at room temperature at time intervals of 1 hour each mixed with 18.9 g (100 mmol) tetraethylenepentamine, 4.5 g (30 mmol) triethanolamine, 3.0 g (20 mmol) triethylene glycol and 13.6 g (100 mmol) pentaerythrite, whereby the charge is heated at a rate of 40 °C per hour. After the reagents have been added, the charge is acylated at a temperature of 210 °C and a pressure of 2×10^2 kPa for 4 hours. After it has been filtered in the presence of 2 wt % filtering aid, the final product obtained is only poorly soluble even in low concentrations.

Example 22

[0073] 386.2 (200 mmol) intermediate product according to example J is placed in an autoclave, which has been described in example 1, and in an inert atmosphere, at atmospheric pressure and at a temperature of 40 °C it is mixed with 7.3 g (50 mmol) diethylenetriamine and then at a temperature of 160 °C mixed with 1.84 g (20 mmol) trimethylolpropane and 4.0 g Amberlite 15 as conversion-increasing catalyst. The charge is heated to a temperature of 175 °C under continuous stirring at a pressure of 50 kPa and stirred for 5 hours. After that the charge is cooled to a temperature of 120 °C, mixed with 21.6 g (15 mmol) molybdenum oxide (MoO_3) and modified at atmospheric pressure and at a temperature of 185 °C for 3 hours. After filtering in the presence of 1.5 wt % filtering aid, the final product exhibits a nitrogen content of 0.63 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.8.

Example 23

[0074] Within 0.5 hour 3.78 g (20 mmol) tetraethylenepentamine is added to the intermediate product of the type and amount described in the previous example in an inert atmosphere at atmospheric pressure and with continuous stirring at a temperature of 80 °C and while heating 80 °C per hour. First 1.0 g sulfuric acid and then 1.5 g (10 mmol) triethylene glycol are added to the charge drop by drop, and acylation is carried out for 6 hours at a temperature of 180 °C under atmospheric pressure. The final

filtered product exhibits a nitrogen content of 0.32 wt % and a homogeneous molecular weight distribution, i. e., components with different molecular weights can in practice not be determined.

Example 24

[0075] To the intermediate product of the type and amount as described in example 22, one adds 0.8 wt % petroleum sulfonic acid as esterifying catalyst at a temperature of 120 °C and within 0.5 hour 3.7 g (40 mmol) glycerin and 1.05 g (10 mmol) diethanolamine. The charge is stirred for 5 hours in an inert atmosphere at a temperature of 190 °C and a pressure of 50 kPa. Then it is mixed at a temperature of 120 °C with 5.7 g (30 mmol) tetraethylenepentamine and finally acylated at a temperature of 175 °C and a pressure of 5×10^2 kPa for 3 hours and then at a pressure of 10 kPa for 1 hour. The final filtered product exhibits a nitrogen content of 0.53 wt % and a content of components with higher molecular weight of 2 wt %.

Example 25

[0076] 40.8 g (300 mmol) pentaerythrite is added to the intermediate product of the type and quantity described in example 22 in the presence of 1.2 g sulfuric acid as catalyst and at a temperature of 110 °C, and this was left to react under continuous stirring at a temperature of 195 °C and at a pressure of 3×10^2 kPa for 2 hours and at a pressure of 10 kPa for 1.5 hours. The filtered final product is poorly soluble in base oil.

Example 26

[0077] To the intermediate product of the type and amount described in example 22, in an inert atmosphere and at a temperature of 60 °C and atmospheric pressure one adds 1.2 g (20 mmol) ethylenediamine and 2.06 g (20 mmol) diethylenetriamine within 0.5 hours and with continuous stirring. The charge is left to react for 2.5 hours at a temperature of 185 °C and at a pressure of 5×10^2 kPa. Then it is mixed with a 3.54 g of a mixture of glycerin/trimethylolpropane with a molar ratio of 1 : 1 and acylated as before in the presence of 0.5 wt % petroleum sulfonic acid for 3 hours. After an additional 1.5 hour the reaction is terminated by boiling at a pressure of 10 kPa. The product obtained is mixed with 20 mmol sulfur at a temperature of 110 °C and modified for 2 hours at a temperature of 190 °C. The final

filtered product exhibits a nitrogen content of 0.32 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.4.

Example 27

[0078] 386.2 g (200 mmol) intermediate product according to example K is placed in an autoclave, which has been described in example 1, and mixed in an inert atmosphere at atmospheric pressure and a temperature of 70 °C with continuous stirring with 8.76 g (60 mmol) triethylenetetramine and 3 g monoethanolamine. The charge is acylated for 4 hours at a temperature of 175 °C and a pressure of 50 kPa. Then within 10 minutes it is mixed drop by drop with 25 g (approximately 10 mmol) monosuccinimide derivative (Komad-303, mol rt.). It is left to react at a temperature of 170 °C for 3 hours at a pressure of 2×10^2 kPa and for 1.5 hours at a pressure of 15 kPa. The filtered final product exhibits a nitrogen content of 0.83 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.15.

Example 28

[0079] The intermediate product of the type and quantity described in example 27 is allowed to react with 6.2 g (60 mmol) diethylenetriamine at a temperature of 175 °C and a pressure of 3×10^2 kPa for 5 hours; then it is mixed at a temperature of 100 °C with 36 g (15 mmol) polyisobutylene succinic acid anhydride ester amideimide (Komad-310, mol rt.). The charge is stirred at a temperature of 100 °C and atmospheric pressure for 3 hours and at a pressure of 15 kPa for 1 hour. The easily filterable final product exhibits a nitrogen content of 0.62 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 1.5.

Example 29

[0080] In an autoclave, which has been described in example 1, 503 g (200 mmol) intermediate product according to example A in an inert atmosphere while stirring and under atmospheric conditions is first mixed at a temperature of 100 °C with 1.8 g glycerin and referred to the final product mixed with 0.3 wt % petroleum sulfonic acid, then mixed at a temperature of 140 °C with 5.7 g (30 mmol) tetraethylenepentamine and finally at a temperature of 170 °C mixed with 1.5 g (10 mmol) triethanolamine. The charge is allowed to react for 5 hours at a temperature of 195 °C and at a pressure of

5×10^2 kPa. The charge is mixed at a temperature of 140 °C with an 84 g (20 mmol) mixture of mono- and bisuccinimide derivatives (Komad-1302, mol rt.), left to react for 3 hours at a temperature of 175 °C and a pressure of 15 kPa and finally filtered. The filtered final product exhibits a nitrogen content of 0.57 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.01.

Example 30

[0081] In an autoclave, which has been described in example 1, 408.7 g (200 mmol) intermediate product according to example E is mixed at a temperature of 80 °C with 4.1 g (40 mmol) diethylenetriamine and then at a temperature of 140 °C with 3.8 g (20 mmol) tetraethylenepentamine. The charge is acylated for 4 hours at a temperature of 185 °C and a pressure of 4×10^2 kPa, and then it is mixed with 24 g polyisobutylene succinic acid ester (Komad-310G, mol rt.) and 25 g copper acetate. The charge is left to react at a temperature of 195 °C for 3 hours at a pressure of 5×10^2 kPa and for 1.5 hours at a pressure of 15 kPa. The filtered final product exhibits a nitrogen content of 0.64 wt %. The ratio of components with higher molecular weight to those with lower molecular weight is 0.25.

[0082] In order to ensure easier handling and to obtain a better and clearer comparison, the oil content of the final product obtained is in each case adjusted to a value of 50 wt % before further use. When the final product obtained exhibits an oil content of less than 50 wt %, it is diluted in this way with an oil component whose quality corresponds to the oil component used in the synthesis. The dilution was carried out with lubricating oil raffinates, which were described in example A or B.

[0083] On the basis of the most important quality characteristics of the intermediate products prepared according to examples A through K it was determined that the initiators and reaction regulators used according to the invention make possible a reaction between polyolefin and maleic acid anhydride in which a polyolefin molecule on average adds on more than 1.5, especially more than 3, maleic acid anhydrides, and the formation of alternating polyolefin/maleic acid anhydride copolymers is not characteristic.

[0084] The detergent-dispersant effect of the additives prepared in the examples is evaluated according to the methods described in HU PS 205,778. The numbers for the potential detergent-dispersant effect values are determined as 225-th parts of the sum of the dispersion-stabilizing effect (detergent index, DI, %) and the contamination washing-off effect (M, mm) and given in percent. The deposit-preventing effect is determined in analogy with the methods described in the cited paper by means of the results obtained in the laminar coke oven.

[0085] The detergent-dispersant effect of the final products according to examples 1 through 30 in lubricating oils is given in Table 1. For the investigations of the effects, the final products are mixed in an amount of 3 wt % in a base oil, which exhibits a kinematic viscosity of 5.2 mm²/s (100 °C) and a viscosity index of 101.

[0086] The results of the investigations of the detergent-dispersant effect of oil compositions that were prepared with the final products of examples 3, 6, 8 and 14 and also with reference products are given in Table 2, the effect of the additive compositions according to examples 8, 15 and 28 and of the reference additives for improving the flow properties are given in Table 3, and the abrasion inhibiting effect of the additive compositions of examples 11 and 22 and of the reference additives is given in Table 4.

[0087] The intermediate products of examples A through E, H, I and K, and the final products prepared from these from examples 1 - 6, 8 - 12, 17, 20, 22, 24 and 26 - 30 exhibit a structure and composition according to the invention and were prepared with the process parameters according to the invention and their advantageous combinations (as in the presence of compounds which prevent the undesirable side reactions and alternating polymerization, with a favorable concentration of initiator and maleic acid anhydride and also with a favorable ratio of succinic acid anhydride : polyamine and/or polyol under favorable pressure and temperature conditions, in the presence of catalysts which influence the acylation and thereby the structure of the final product, and with the use of modifiers).

Table 1

Results of the detergent-dispersant effect investigations of additive compositions

(in SN-150 oil in a 3 wt % concentration)

Example	PDDH (%) * (max. 100)
Base oil	1
1	88
2	86
3	79
4	73
5	73
6	81
7	69
8	91
9	86
10	79
11	94
12	78
13	63
14	51
15	60
16	32
17	93
18	-
19	cannot be evaluated
20	86
21	cannot be evaluated
22	95
23	40
24	70
25	cannot be evaluated
26	90
27	87
28	92
29	84
30	88

PDDH = Potential detergent-dispersant effect

Table 2

Results of the investigations of the detergent-dispersant properties of oil compositions		
Example *	PDDH (%)**	Deposit on the plates (mg)
3	82	4.5
6	90	5.4
8	92	3.2
14	70	12.0
Reference (KOMAD-301)***	81	9.0

*: Structure of the compositions:

91.0 wt % SAE-30 base oil

4.0 wt % additive compound according to examples 3, 6, 8 or 14

3.8 wt % hyperbasic Ca-sulfonate

2.2 wt % Zn-dialkyldithiophosphate

**: PDDH = potential detergent-dispersant effect

***: KOMAD-301 = Mn(PIB) 950, quantity: 4.0 wt % (mol rt.)

Table 3

Flow property improving effect of additive compositions (in SN-150 oil, quantity: 4.0 wt %)				
Example	VK* (100 °C)(mm²/s)	VK increase (%)	VI**	Freezing point (°C)
Base oil	5.2	-	101	-17
8	6.4	23	123	-21
15	6.3	21	103	-16
28	6.6	27	127	-22
Reference (KOMAD-301)	5.8	11	107	-17

*: VK = viscosity

**: VI = viscosity index

Table 4

Results of the investigations of abration-inhibiting effect of the additive compositions (in SN-150 oil)			
Example	Abration diameter (mm)	Temperature increase (°C)	Additive concentration (%)
Base oil	1.21	38	-
11	0.62	25	3.0
22	0.61	27	3.0
Reference (REONIT M (Polyalkylmetacrylate) KOMAD-301	1.11	32	10.0
	1.11	34	3.0

[0088] The structure and composition of the intermediate or final products according to examples F, G and J and also 7, 13 - 16, 18, 19, 21, 23, and 25 and their preparation procedures differ from the favorable structures and processes according to the invention. Thus, for example, in examples F, G and J intermediate products that do not exhibit the advantageous structure according to the invention were prepared, whereby the technical measures according to the invention were not used. In example 7 the favorable molar ratio of succinic acid anhydride groups to polyamine and polyol was not used, and in examples 13 - 16 and 21 the final product was not synthesized from intermediate products according to the invention and not under the process conditions according to the invention, and finally in examples 18, 19 and 25 the final product was not prepared under the technical conditions according to the invention.

[0089] The results listed in Tables 1 - 4 of the investigations of the detergent-dispersant effects modifying the flow properties and inhibiting the abration [and] the final products with structure and composition according to the invention, which were prepared from intermediate products by acylation and modification according to the invention and which likewise exhibit a structure and composition according to the invention and were prepared with the process measures according to the invention, show that the tested effectiveness of the final products according to the invention reaches and exceeds the effectiveness of the reference additives, that is, they exhibit a greater detergent-dispersant effect in the base oil, both by themselves and in oil compositions, and they also have the favorable effect of increasing the viscosity index and inhibiting the abration.

[0090] The results of motor investigations carried out on motor oil compositions that were prepared from additives according to examples 1, 2 and 27 and also from commercial additives have been summarized in Tables 5 and 6.

[0091] On the basis of the results it can be determined that the motor oil compositions and the final products that exhibit the composition according to the invention and were synthesized with the process according to the invention correspond to the DEF STAN 91-43/1 specifications, and the motor oil

composition which contains the final product according to example 27 exhibits a significantly more favorable effectiveness in the motor investigation according to CEC-L-41-T-88 than the reference oils.

Table 5

Characteristic	Example		Reference oil	DEF STAN 97-43/11
	1	2		
Weight loss in Cu/Pb bearing (mg)	20.0	18.9	22.0	Max. 25
Viscosity increase (40 °C; %)	8.6	15.1	32.0	Max. 50
Content of the motor oil composition (SAE-15W-40):				
3.0 wt % ashless detergent-dispersant additive				
3.1 wt % commercial additives				
1.85 wt % viscosity-increasing and flow point reducing additive				
92.05 wt % SN-250 base oil				

Table 6

Results of the motor investigations according to CEC-L-41-T-88				
Characteristic		Example 27	Reference investigations	
			I	II
			of CCMC G-4 level with RL-140/12 oil	of CCMC G-5 level with RL-139/5 oil
1	Sludge evaluation Cylinder head cover Oil suction pipe Cylinder head Clapper house cover Oil pan Average of the 5 parts	9.24 9.45 8.48 9.21 8.78 9.032	7.98 7.10 9.78 8.02 6.35 7.046	8.74 8.92 7.85 9.10 7.54 8.496
2	Seizing of piston rings	none	none	none
3	Cleanliness of the pistons Mean value, first groove second groove	-30 -4.1	-30 -13.1	-30 -6.4
4	Cam abration Average (:m) max. (:m)	5.9 9.5	5.6 9.3	8.9 12.5
5	Abrasion of rocker arm base Average (:m) max. (:m)	3.3 6.5	3.8 5.0	4.1 6.3
6	Oil consumption (g/h)	10.0	58.0	128.0
	Content of the motor oil composition: 9.0 wt % additive according to example 27 5.0 wt % commercial additives 1.15 wt % viscosity-increasing and flow-point-reducing additive 84.5 wt % SN-200 base oil			

[See original German text, pages 19 and 20, for an English translation of the claims]



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 658 572 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.07.1999 Patentblatt 1999/28

(51) Int Cl. 6: C08F 8/00, C08F 8/46,
C10M 145/16, C10M 149/06

(21) Anmeldenummer: 94106143.4

(22) Anmeldetag: 20.04.1994

(54) Aschefreie, detergierend-dispergierend wirkende polymere Zusatzstoffkomposition und Verfahren zur deren Herstellung

Ashless detergent-dispersant polymeric additive mixtures and process for their manufacture

Mélanges sans cendres d'additifs polymères dispersants et détergents, leur procédé de préparation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:
SI

(30) Priorität: 16.12.1993 HU 9303614

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.1995 Patentblatt 1995/25

(73) Patentinhaber:

- MOL MAGYAR OLAJ ES GAZIPARI
RESZVENYTARSASAG
H-2440 Szazhalombatta (HU)
- VESZPREMI EGYETEM
H-8201 Veszprém (HU)

(72) Erfinder:

- Dénes, Ferenc, Dr.
H-2921 Komárom (HU)
- Kis, János
H-2931 Almásfüzito (HU)
- Baladincz, Jeno
H-2900 Komárom (HU)

- Auer, János
H-2903 Komárom (HU)
- Deák, Gyula, Dr.
H-4400 Nyiregyháza (HU)
- Bartha, László, Dr.
H-6200 Veszprém (HU)
- Hancsok, Jeno, Dr.
H-8200 Veszprém (HU)
- Kovács, Magdolna, Dr.
H-8200 Veszprém (HU)

(74) Vertreter: Viering, Jentschura & Partner
Postfach 22 14 43
80504 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 208 560 EP-A- 0 307 132
EP-A- 0 422 857

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 2010 (C-78) & JP-A-53 071 191 (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO K.K.) 24. Juni 1978
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 315 (C-451) (2762) 14. Oktober 1987 & JP-A-62 101 615 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO. LTD.) 12. Mai 1987

Beschreibung

[0001] Die Anmeldung betrifft eine aschefreie, detergierend-dispergierend wirkende (im weiteren DD) polymere Zusatzstoffkomposition und ein Verfahren zur deren Herstellung, welche Polyolefin-Bernsteinsäureanhydrid-Derivate enthält, und eine viskositäts- und viskositätsindexerhöhende, weiterhin abriebinhibierende Wirkung besitzt, und zur Verbesserung der Eigenschaften von Schmierölen bevorzugt verwendbar ist.

[0002] Zusatzstoffe in der Art von Polyolefin-Succinimiden oder Alkenyl-Bernsteinsäuren wurden seit drei Jahrzehnten verbreitet zur Verbesserung der detergierend-dispergierenden Eigenschaften von Motorölen verwendet. Diese sind auf Grund ihrer polaren, oft basischen Struktur geeignet, die Entstehung von unlöslichen säurigen Verunreinigungen und von Ablagerungen an Metalloberflächen während des Motorbetriebes zu begrenzen. Dadurch wird die Lebensdauer der Motoren und die Verwendungsdauer der Öle erhöht.

[0003] Die sogenannten modifizierten Derivate, welche verschiedene Stoffe, wie Schwefel, Bor, Halogene, Molybdän und Kupfer enthalten, zeigen neben der DD Wirkung eine korrosionsinhibierende (korrosionshemmende) und abriebinhibierende, und die durch hochmolekulare Polymerseitenkette ($Mn > 2000$) substituierten Typen auch eine viskositäts- und viskositätsindexerhöhende Wirkung.

[0004] Die Alkenyl-Bernsteinsäure-Derivate werden üblicherweise zusammen mit anderen metallhaltigen DD Zusatzstoffen, mit Polymeren, die die Fließeigenschaften verbessern, weiterhin mit Oxydationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Abriebinhibitoren, reibungsvermindernden Stoffen und Schaumbekämpfungsmitteln zu den Schmierölen zugemischt, um die vorteilhaften Wechselwirkungen auch auszunutzen.

[0005] Die bekannten Weiterentwicklungen der Zusatzstoffe in den letzten 10 Jahren richten sich auf die Erhöhung der DD Wirksamkeit und der anderen zusätzlichen Wirkungen. Dieses Ziel kann auf Grund der Ergebnisse der durchgeführten Motoruntersuchungen z. B. durch die Erhöhung des Molgewichtes der in der Zusatzstoffsynthese entstehenden Intermediären und Endprodukte, weiterhin durch die Herstellung von sogenannten Polysuccinimiden, Polyesteramiden und ähnlichen Stoffen, welche über polare Gruppen zusammengeknüpft sind, erreicht werden (Verkow H.T.: Mineralöltechnik, 33(9), 17-28, 1988).

[0006] Die Herstellung von derartigen Zusatzstoffen beruhte auf der Erkennung, daß im ersten Schritt der Succinimidsynthese bei der Umsetzung von Polyolefinen mit Maleinsäureanhydrid (MSA) unter bestimmten Umständen mit einem Polyolefinmolekül mehr als ein MSA Molekül verknüpft wird, oder Olefin/MSA Copolymeren gebildet werden. Durch Umsetzen des so entstandenen Intermediären, welche mehr als zwei Carboxylgruppen enthalten, mit Aminen, Polyaminen, Alkoholen, Polyalkoholen und/oder Alkanolaminen, erhält man Endprodukte mit Polyimid-, Polyamid-, Polyester- oder Polyesteramidstruktur, die ein gegenüber dem üblichen erhöhtes Molgewicht zeigen (US-PS 4.234.435).

[0007] Derartige aschefreie Zusatzstoffe besitzen trotz ihrer guten DD Wirkung nur eine kleine Basenzahl, wegen der Abbindung der meisten der stark basischen Amino- und Iminogruppen, und wirken dadurch im Vergleich mit den üblichen Succinimiden weniger schädigend auf die fluorhaltigen Elastomerdichtungen der Motoren.

[0008] Wegen ihrer erhöhten DD Wirkung und der bedeutenden viskositäts- und viskositätsindexerhöhenden Wirkung ermöglicht die Verwendung von derartigen aschefreien Zusatzstoffen neben der Erhöhung des Leistungsniveaus der Motoröle auch die teilweise Auswechslung der üblichen, die Fließeigenschaften verbesserten Polymerzusatzstoffe, und dadurch die Verminderung der Herstellungskosten der Motoröle. Die bekannten Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Herstellungsmethode der Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid-Intermediären.

[0009] Die Herstellung von derartigen Intermediären ist zum Beispiel in der US-PS 4.234.435 und EP-PS 0.208.560 beschrieben. Das Maleinsäureanhydrid/Polyisobutylen ($Mn = 1300-5000$) Anlagerungsverhältnis wird hier durch die Zumischung von Chlorkatalysator in einer oder mehreren Stufen und durch die Verwendung von erhöhten Reaktionstemperaturen (160-220 °C) über einen Wert von 1,05 erhöht. Der Nachteil des Verfahrens besteht in der Verwendung von Chlor, welches sowohl technologisch, als auch ökologisch nachteilig ist, und wegen der Anbindung an den Polyolefinmolekülen in dem Endprodukt bezogen auf den Zusatzstoff in einer Menge von etwa 0,001-0,5 Gew.% vorhanden ist.

[0010] Es sind auch Verfahren bekannt, in welchen die Addition von Polyisobutylen (PIB) und MSA ohne Katalysator bei hohen Reaktionstemperaturen (über 180 °C) durchgeführt wird. Ein MSA/PIB-Anlagerungsverhältnis über 1 wurde hier durch die Verwendung eines Polyisobutylen-Rohstoffes mit verbesserter Reaktivität und hohem α -Olefingehalt (über 70 %) gesichert. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Anwendung von wertvollen Rohstoffen und hohen Reaktionstemperaturen (EP-A-0.271.937).

[0011] Ein Verfahren mit niedriger Temperatur wurde in der internationalen Anmeldung publiziert unter der Nummer WO 90/03359 beschrieben, nachdem in einem aromatischen oder chlorierten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel unter Verwendung von Radikalinitiatoren Polyisobutylen/Maleinsäureanhydrid Copolymer hergestellt wird. Die Durchschnittszahl der alternierenden PIB/MSA Einheiten beträgt 1-10. Durch die Acylierung mit derartigen Intermediären erhält man Endprodukte, die eine breite Molgewichtsverteilung zeigen, und deshalb die Kaltviskosität der Motoröle bedeutend erhöhen, was die Verwendungskonzentration von diesen bedeutend einschränkt.

[0012] Auf Grund der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den Umständen der Zusatzstoffsynthese, bzw. den Wirkungen wurde erkannt, daß die erwähnten Nachteile durch Verwendung von Produkten, welche Polymerzusatzstoffe mit einer neuen molekularen Struktur und verbesserten Eigenschaften enthalten, verminderd oder beseitigt werden können, wobei diese Zusatzstoffe eine Komposition mit einer vorteilhaften Molgewichtsverteilung und einem Mischungsverhältnis bilden.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist eine aschefreie, detergierend-dispergierend wirkende Zusatzstoffkomposition mit Polymerstruktur enthaltend Polyolefin--Bernsteinsäureanhydrid-Derivate oder deren ölige Lösung, die in Schmierölzubereitungen von Verbrennungsmotoren verwendbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Komponenten besteht, die an Polyolefinketten mit gleichem numerischen Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 1,3-6 Bernsteinsäureanhydrid-Derivat -Derivat tragen, wobei die Menge der Moleküle mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydrid-Derivaten 0,1-15 Gew.% beträgt, und wobei das Derivat ein Imid- und/oder Ester- und/oder Amid- und/oder Esteramid-Derivat sein kann, und daß die Zusatzstoffkomposition mindestens zwei Komponenten mit verschiedenen - einem niedrigeren und einem höheren - numerischen Durchschnittsmolgewichten enthält, wobei die Zahl der durch Carboxylgruppen verbundenen Moleküle in den Komponenten mit niedrigerem Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 2-5 und in den Komponenten mit höherem Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 6-50 beträgt, und wobei das numerische Durchschnittsmolgewicht der Komponenten mit niedrigerem Molgewicht kleiner ist, als das Sechsfache des Durchschnittsmolgewichts des Ausgangspolyolefins, und das Gewichtsverhältnis der Komponenten mit höherem numerischen Durchschnittsmolgewicht zu den Komponenten mit niedrigerem numerischen Durchschnittsmolgewicht 0,01-5 beträgt.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer aschefreien, detergierend-dispergierend wirkenden Zusatzstoffkomposition enthaltend Polyolefin-Bernsteinsäureanhydrid-Derivate oder deren ölichen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Polyolefin mit gleichem numerischen Durchschnittsmolgewicht Maleinsäureanhydrid addiert wobei das Molverhältnis von Maleinsäureanhydrid/Polyolefin 1,5-3,5 beträgt, und die Addition in 20-75 Gew.% eines, eine homogene Phase gewährleistenden Lösungsmittels, bezogen auf die Reaktionsmischung, in Gegenwart von 5-25 Gew.% eines Radikalinitiators und 0,01-15 Gew.% eines nebenreaktionsinhibitierenden Reagens, bezogen auf das Maleinsäureanhydrid, bei einem Druck von $1-5 \times 10^2$ kPa, einer Temperatur von 110-180°C, einer Zeitdauer von 1-16 Stunden und einer Maleinsäureanhydridkonzentration unter 50 mg/g durchgeführt wird, und das erhaltene Zwischenprodukt, in welchem ein Polyolefmolekül durchschnittlich 1,3-6 Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen trägt, die Menge von Molekülen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen 0,1-15 Gew.% beträgt und die Verbreitung der Molgewichtsverteilung, bezogen auf das Ausgangspolyolefin, höchstens 50 % beträgt, gewünschtenfalls mit Schmierölraffinat verdünnt, mit 0,5-5 Gew.% an Filtrierhilfsstoff geklärt und filtriert wird, dann das Zwischenprodukt mit einem oder mehreren, mindestens bifunktionalen Verbindungen, enthaltend Amin- und/oder Hydroxigruppen umgesetzt wird, wobei das Molverhältnis der Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen zu der Verbindung, enthaltend Amin- und/oder Hydroxygruppen 0,7-5,5 beträgt, und die Acylierung in Gegenwart von 0,1-2 Gew.% eines Katalysators, bezogen auf die Reaktionsmischung, bei einem Druck von $1-6 \times 10^2$ kPa, einer Temperatur von 120-235°C und einer Zeitdauer von 2-15 Stunden durchgeführt, und die erhaltene Komposition gewünschtenfalls auf bekannte Weise modifiziert, verdünnt und filtriert wird.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin das Zwischenprodukt zur Herstellung der obigen Zusatzstoffkompositionen und dessen Herstellung.

[0016] Bevorzugte Polyolefine sind die Homopolymere und/oder Copolymere von Olefinen, die die Doppelbindung in α -Position besitzen, wie zum Beispiel Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobutylen und andere Olefine und Diolefine, sowie die Homo- und/oder Copolymere von 1,3-Butadien in einem numerischen Durchschnittsmolgewicht von 600-50.000, vorzugsweise 800-6.000. Besonders bevorzugt sind die Polyisobutylene mit einem Durchschnittsmolgewicht von 800-6.000.

[0017] Als Polyolefin-Bernsteinsäureanhydrid-Derivate werden jene bevorzugt, bei denen an einer Polyolefin-kette durchschnittlich 1,6-6, insbesondere durchschnittlich 1,3-3,0 Bernsteinsäureanhydridgruppen angeknüpft sind, die Menge von Molekülen mit mehr als drei BSA-Gruppen 0,1-15 Gew.%, insbesondere 0,5-5 Gew.% beträgt, und der freie Maleinsäureanhydidgehalt unter 5 mg/g liegt. Die Erhöhung des numerischen Durchschnittsmolgewichts der Komponenten, gemessen mit GPC Methoden, im Verhältnis zu dem Molgewicht von Polyolefin bleibt unter 50 %.

[0018] Das Bernsteinsäureanhydrid-Derivat kann ein Imid- und/oder Ester- und/oder Amid- und/oder Esteramid-Derivat sein, wobei die an einer Polyolefinkette vorhandenen Derivate gleich oder verschieden sein können.

[0019] Die Zusatzstoffkomposition enthält mindestens zwei Komponenten mit verschiedenen - einem niedrigeren und einem höheren - numerischen Durchschnittsmolgewichten, wobei das numerische Durchschnittsmolgewicht der Komponenten mit niedrigerem Molgewicht kleiner, als das Sechsfache des Durchschnittsmolgewichts des Ausgangspolyolefins ist, und das Gewichtsverhältnis der Komponenten mit höherem Durchschnittsmolgewicht zu den Komponenten mit niedrigerem Durchschnittsmolgewicht 0,01-5 beträgt. Die Molgewichtverteilungskurve der Komponenten mit verschiedenem Molgewicht zeigt ein Minimum oder einen Infektionspunkt. In den Komponenten mit niedrigerem Durchschnittsmolgewicht beträgt die Zahl der durch Carboxylgruppen verbundenen Moleküle durchschnittlich 2-5. In den Komponenten mit höherem Durchschnittsmolgewicht beträgt die Zahl der durch Carboxylgruppen verbundenen

Moleküle durchschnittlich 6-50.

[0020] Nach einer bevorzugten Durchführungsvariante kann die erfindungsgemäße Zusatzstoffkomposition in Form einer öligen Lösung vorhanden sein. Die Menge des Öls beträgt in der öligen Lösung mindestens 30 Gew.%, insbesondere 30-80 Gew.%. Als Öl werden die üblichen Ölraffinate, Schmieröle oder Grundöle bevorzugt.

5 [0021] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf eine Polyolefinkette Maleinsäureanhydrid addiert. Während der Umsetzung öffnet sich die Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids und lagert sich an die Doppelbindung des Polyolefins an. Die so erhaltene Kette trägt deshalb Bernsteinsäureanhydridgruppen.

10 [0022] Die erste Stufe der Zusatzstoffsynthese, d.h. die Addition von Polyolefin und Maleinsäureanhydrid wird in Gegenwart eines, gute Konversion gewährleistenden Lösungsmittels, in homogener Phase, bei energetisch günstigen niedrigen Temperaturen, unter Parametern, die die unerwünschten Nebenreaktionen, wie die Entstehung von alternierenden Polyolefin/MSA Copolymeren und/oder Homopolymeren verhindern, und erforderlichenfalls unter Zumischung von Inhibitoren und/oder die Reaktionsgeschwindigkeit beeinträchtigenden Verbindungen zu dem Reaktionsgemisch durchgeführt.

15 [0023] Die Umsetzung von Polyolefin mit Maleinsäureanhydrid wird deshalb in Gegenwart von, bezogen auf das Reaktionsgemisch, 20-75 Gew.%, insbesondere 35-60 Gew.% eines Lösungsmittels, welches auch Komponenten mit einem Siedepunkt in Bereich von 110-250 °C enthält und die Ausgangsstoffe und Intermediären gut löst, bei einer Temperatur von 110-180 °C, insbesondere 120-160 °C und einer Zeitdauer von 1-16 Stunden, bei einem Polyolefin/MSA Molverhältnis von 1:1,5-3,5, in Gegenwart von, bezogen auf das Maleinsäureanhydrid, 5-25 Gew.% eines Radikalinitiators, wie Peroxide, Azobisisobutyronitril oder Cumolhydroperoxid, und 0,01-5 Gew.% eines nebenreaktionsinhibitierenden Reagens oder deren Mischung, bei einem Druck von $1\text{-}5 \times 10^2$ kPa in inerter Atmosphäre, wie Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

20 [0024] Es wurde festgestellt, daß ein hohes MSA/Polyolefin Durchschnittsverknüpfungsverhältnis und eine verminderte Menge an im Öl unlöslichen Nebenprodukten dann erreicht werden kann, wenn man als Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch solche Kohlenwasserstoffe verwendet, welche die Kohlenstoffatomen mindestens zu 20 % in Aromatenbindung enthalten und welche über 5 Gew.% Komponenten mit einem Siedepunkt unter 250 °C enthalten. Mit Hinsicht auf die Verminderung der Menge der in Öl unlösbar Nebenprodukte ist es wesentlich, daß die Konzentration von MSA im Reaktionsansatz während der Addition unter einem Wert von 55 mg/kg gehalten wird. Diese Bedingung kann z.B. durch die Zugabe von MSA und sich bei Temperaturen von 80-260 °C zersetzendem Radikalinitiator mit entsprechender Geschwindigkeit erfüllt werden.

25 [0025] Um dies zu erreichen, kann der Radikalinitiator in zwei oder mehreren Teilen oder kontinuierlich zugeführt werden.

[0026] Als Initiator werden organische Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen, wie Benzoylperoxid, di-tert.-Butylperoxid, Azobisisobutyronitril, Azodicarbonamid oder deren Mischungen bevorzugt.

30 [0027] Die unerwünschten Nebenreaktionen, wie Homopolymerisation, Copolymerisation, alternierende Polymerisation, Decarboxylierung und Harzbildung werden mit Hilfe von solchen Verbindungen verhindert und verhindert, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinträchtigen. Als solche können Carbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Anhydride, Hydroxycarbonsäuren, Ketone, Ether, Ester und Alkohole mit 1-20 Kohlenstoffatomen, oder deren Mischungen und Derivate erwähnt werden. Bevorzugt werden DL-Apfelsäure, Hydrochinon, Isopropylalkohol und Bernsteinsäuremonobutylester. Die Menge von diesen Hilfsstoffen beträgt 0,01-5 Gew.%.

35 [0028] Falls das Lösungsmittelgehalt der erhaltenen hellgelben-braunen Intermediäre rezirkuliert werden soll, können die Komponenten mit einem Siedepunkt unter 250 °C ausgekocht werden, und der Rückstand kann gewünschtenfalls mit Erdölraffinat, insbesondere mit 20-60 Gew.% Schmieröldestillat mit einer Viskosität von 2-15 mm²/s bei 100 °C, verdünnt werden. Die Lösung der Intermediären kann gewünschtenfalls mit oder ohne 0,5-5 Gew.% Filterhilfsstoff filtriert werden.

40 [0029] Unerwarteterweise erhält man in dem zweiten Schritt der Zusatzstoffsynthese, d.h. in der Acylierung durch Umsetzung der Intermediären in Kohlenwasserstoff und/oder Ölraffinat als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 120-235 °C, insbesondere 160-215 °C in inerter Atmosphäre, wie Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von $1\text{-}6 \times 10^2$ kPa und in Gegenwart von 0,1-2 Gew.% Katalysator mit solchen Polyaminen, Polyalkoholen, Alkanolaminen oder deren Mischung und/oder Derivaten, welche mindestens zwei Funktionsgruppen enthalten, Zusatzstoffmischung mit Polysuccinimid- und/oder Polyester- und/oder Polyesteramid-Struktur, welche, abhängig von den verwendeten Reagentien und Molverhältnissen, mehrere Komponenten mit sich voneinander abgrenzenden verschiedenem Molekulargewichten enthalten.

45 [0030] Als polyfunktionale Polyamin werden z.B. Ethylen diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und cyclisches Polyamin, wie Piperazin oder Diethylenaminopiperazin, oder deren Mischungen; als Polyalkohole Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit; als Aminoalkohole z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder deren Mischungen bevorzugt.

50 [0031] Da das Verhältnis der Polymeren mit verschiedenem Durchschnittsmolgewicht in dem Zusatzstoff durch die

Art und Molverhältnis der Reagentien in weiterem Bereich beeinflusst werden kann, können die verschiedenen Anforderungen an Motorölkompositionen durch geringe Änderung der Herstellungsbedingungen befriedigt werden. Es wurde festgestellt, daß diejenigen Zusatzstoffkompositionen eine besonders günstige Zusammensetzung zeigen, in denen das Gewichtsverhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht/Komponenten mit niedrigerem Molgewicht 0,01-5

5 beträgt. Das Durchschnittsmolgewicht der Komponenten mit niedrigerem Molgewicht beträgt höchstens das Sechsfache des Durchschnittsmolgewichts des als Ausgangsstoff verwendeten PIB. Die Acylierungsumstände werden bevorzugt so gewählt, daß bei der amid-, imid- und esterbildenden Kondensation mehrfache Verknüpfungen, d.h. Verbindungen mit Polyamid-, Polyimid- oder Polyester-Struktur, oder mit deren Kombinationen entstehen. Zu diesem Zweck wird das Molverhältnis der Bernsteinsäureanhydridgruppen der Intermediäre zu dem acyierten Reagens zwischen
10 0,7-5,5:1, insbesondere 1,7-4,5:1 gehalten. Um eine günstige Konversion zu sichern, wird bei der Acylierung eine Reaktionsdauer von 2-15 Stunden, und eine Konzentration der üblichen Säuren- und Basenkatalysatoren von 0,1-2 Gew.% eingehalten.

15 [0032] Während der Acylierung können als Katalysator saure und basische Verbindungen verwendet werden, vorzugsweise Petroleumsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Kaliumhydroxid, Triethanolamin oder E-thanolamin, weiterhin können Ionenaustauscherharze, vorzugsweise die in H⁺-Form verwendet werden.

20 [0033] Zur Polyesterbildung, die eine Variante der Acylierung ist, wird als Katalysator Petroleumsulfonsäure bevorzugt, die bisher nur bei der Herstellung von Alkenylbernsteinsäureester mit niedrigem Molgewicht ($M < 3500$) als esterbildender Katalysator verwendet wurde (HU-PS 205 778). Nach der Acylierung können als nachträgliche Umwandlungen Modifizierung oder Neutralisierung durchgeführt werden, die den unreaktierten Säuregehalt vermindern, und/oder sonstige günstige Nebenwirkungen, wie Korrosionsverhinderung, Abriebinhibierung oder Oxidationsinhibierung sichern. Zu diesem Zweck wird der Ansatz mit, auf der Reaktionsmischung bezogen, 0,1-8 Gew.% an Modifizierungsverbindung vermischt, und bei einer Temperatur von 80-230 °C für 0,5-10 Stunden in inerter Atmosphäre gerührt.

25 [0034] Zur Modifizierung können die üblichen Modifizierungsverbindungen, wie elementarer Schwefel, Verbindungen mit aktivem Schwefelgehalt, Phosphorpentasulfid, Borsäure oder deren Derivate, Zinkverbindungen, wie Zinkdialkyldithiophosphat, Kupferverbindungen, wie organische Kupfersalze oder Komplexe, Molybdänoxid, organische Säuren, wie Fettsäuren, Glykolsäure, Apfelsäure, Fumarsäure, Säureamide, Alkenylsuccinimid oder deren Mischungen oder Derivate verwendet werden.

30 [0035] Nach der Acylierung, bzw. der Modifizierung werden die flüchtigen Komponenten aus der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 160-210 °C und einem Druck unter dem atmosphärischen ausgekocht, und das erhaltene Reaktionsprodukt wird gewünschtenfalls mit Schmierölraffinat verdünnt, gekühlt und mit oder ohne Filtrierhilfsstoffe filtriert.

35 [0036] Es sei bemerkt, daß die Wirkungen der Komponenten mit zwei verschiedenen Molgewichten wesentliche Unterschiede zeigen, wobei Zusatzstoffkompositionen mit einem höheren Gehalt an Komponenten mit niedrigerem Molgewicht eine verbesserte säureneutralisierende Wirkung und höhere belagentfernende Wirkung zeigen, während Zusatzstoffkompositionen mit einem höheren Gehalt an Komponenten mit höherem Molgewicht eine verbesserte dispersionsstabilisierende, viskositäts- und viskositätsindexerhöhende und abriebinhibierende Wirkung zeigen.

40 [0037] Das numerische Durchschnittsmolgewicht, erwähnt in der Definition der in der erfundungsgemäßen Komposition vorhandenen Komponenten, kann aufgrund der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

45 in welcher

45 M_n das numerische Durchschnittsmolgewicht,
 n_i die Molzahl des i-ten Polymermoleküls,
 M_i das Molgewicht des i-ten Polymermoleküls bedeuten.

50 [0038] Der Grad der Polydispersität, kennzeichnend für die Verbreiterung der Molgewichtsverteilung, kann auf Grund des Verhältnisses des massenmässigen Durchschnittsmolgewichts zu dem numerischen Durchschnittsmolgewicht bestimmt werden. Das massenmässige Durchschnittsmolgewicht kann mit der folgenden Gleichung ausgedrückt werden:

$$M_m = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

55 in welcher

M_m das massenmässige Durchschnittsmolgewicht bedeutet,

und die anderen Variablen die oben angegebene Bedeutung haben.

[0039] Die Eigenschaften der erfundungsgemässen aschefreien, detergierend-dispergierend wirkenden Zusatzstoff-komposition, deren erfundungsgemäss Herstellung und die Vorteile ihrer Anwendung werden in den folgenden Beispielen näher erläutert. Beispiele A, B, C, D, E, H, I und K beschreiben die erfundungsgemässen Intermediären und deren Herstellung, Beispiele 1-11, 17, 22, 24, 26-30 beschreiben die erfundungsgemässen Endprodukte und deren Herstellung und Beispiele F, G und J, weiterhin, 12-16, 18-21, 23 und 25 beschreiben bekannte Kompositionen und bekannte Verfahren.

10

Beispiel A

[0040] In einem mit einem Rührer, Thermometer und Anschluss für die Zuleitung von Inertgas ausgerüsteten, evakuierbaren und druckbeständigen Autoklav, welcher ein Nutzvolumen von $3,0 \text{ dm}^3$ aufweist, und an seinem oberen Teil über einen Kühler mit der Leitung eines Kondenstopfes verbunden ist, werden 1125 g (0,5 Mol) Polyisobutylen ($M_n = 2250$) und 1450 g Xylol vorgelegt. Man erwärmt die Mischung unter inerter Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 126°C , und fügt unter Röhren 98,6 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid mit einer Geschwindigkeit von 24,6 g/Stunde und 11,9 g di-tert.-Butylperoxid mit einer Geschwindigkeit von 1,7 g/Stunde hinzu. Nach Ablauf einer Stunde wird der Ansatz mit 30 mMol Butylalkohol vermischt. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz unter gleichen Bedingungen für 1 Stunde weitergeführt. Das Xylol und die flüchtigen unreagierten Komponenten werden durch Destillation mit einer Zeitspanne von 1,5 Stunden bei einer Temperatur von 140°C und einem Druck von 15 kPa entfernt. Man verdünnt das Intermediär im Autoklav mit 1200 g Schmierölauffäll (Viskosität $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ [100°C], Viskositätsindex 90, Erstarrungspunkt -12°C). Der Ansatz wird nach einer Homogenisierung bei einer Temperatur von $135-150^\circ\text{C}$ in Gegenwart von 3,5 Gew.% Filtrierhilfsstoff geklärt und danach filtriert. Das gelbbraune, zähflüssige, ölige Intermediär zeigt eine Säurezahl von 44,6 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 3,1 mg/g und enthält pro PIB Molekül durchschnittlich 1,9 Bernsteinsäureanhydridgruppen.

[0041] Die Menge von Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 0,3 Gew.%. Die Erhöhung des Durchschnittsmolgewichts der Intermediäre auf Polyisobutylen bezogen beträgt 13 %.

30

Beispiel B

[0042] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden 1125 g (0,5 Mol) Polyisobutylen mit einem Durchschnittsmolgewicht von $M_n = 2250$ und 350 g Aromatol (Mol Rt., ein Lösungsmittel mit hohem Aromatengehalt) vorgelegt. Man erwärmt die Mischung unter inerter Atmosphäre unter einem Druck von $5 \times 10^2 \text{ kPa}$ unter Röhren bis zu einer Temperatur von $139 \pm 6^\circ\text{C}$ und fügt innerhalb von zwei Stunden in 7 gleichen Anteilen 11,9 g di-tert.-Butylperoxid und 1,7 g Cumolhydroperoxid, bzw. in 4 Anteilen 118,3 (1,2 Mol) Maleinsäureanhydrid, und vor der dritten MSA-Zugabe 100 mMol Bernsteinsäuremonobutylester zu. Aromatol und die flüchtigen Komponenten werden bei einer Temperatur von 155°C und einem Druck von 12 kPa abdestilliert. Das Intermediär wird bei einer Temperatur von 140°C unter Röhren mit SN-150/A raffiniertes Öledestillat (Mol Rt.) verdünnt. Das erhaltene unfiltrierte, verdünnte Intermediär wird mit 0,75 Gew.% Filtrierhilfsstoff geklärt und bei einer Temperatur von 110°C filtriert. Das verdünnte und filtrierte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 51,7 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 3,6 mg/g und bezogen auf ein PIB Molekül einen durchschnittlichen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 2,2. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 0,4 Gew.%.

45

Beispiel C

[0043] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden 1200 g (0,5 Mol) Polypropylen und 400 g (0,35 Mol) Polyisobutyl-Bernsteinsäureanhydrid (HU-PS 197 936) mit 0,1 kg Xylol vermischt, und die Mischung wird unter inerter Atmosphäre bei einer Temperatur von 125, 130, 135, 140, 145 und $155 \pm 3^\circ\text{C}$ in 6, bzw. 7 gleichen Anteilen mit 128,2 g (1,3 Mol) Maleinsäureanhydrid, bzw. einem Gemisch von 11,9 g di-terc.-Butylperoxid und 3,4 g Cumolhydroperoxid, weiterhin vor der zweiten Initiatorzugabe mit 80 mMol DL-Apfelsäure vermischt. Das unreagierte Maleinsäureanhydrid wird bei einer Temperatur von 195°C und einem absoluten Druck von 10 kPa entfernt, das Reaktionsprodukt wird dann mit 1450 g Schmierölauffäll nach Beispiel A vermischt, und die so erhaltene Mischung wird in Gegenwart von 2,5 Gew.% Klärmittel filtriert. Das filtrierte und verdünnte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 50,2 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 3,6 mg/g und bezogen auf ein PIB Molekül einen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 2,2. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 10,6 Gew.%.

Beispiel D

- [0044] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden zu 200 g Extrakt, welcher aus einer Raffination mit Furfurol entsteht und mit Schwefelsäure raffiniert und mit Diatomaerde behandelt wurde, 1100 g (0,25 Mol) Polyisobutylen unter inerter Atmosphäre und Röhren bei einer Temperatur von 150 °C zugemischt, die Mischung wird dann bei einem Druck von 2×10^2 kPa innerhalb von 2 Stunden in 5, bzw. 10 Anteilen mit 74 g Maleinsäureanhydrid und 16,2 g di-tert.-Butylperoxid, weiterhin vor der zweiten, dritten und vierten Zugabe von Maleinsäureanhydrid mit einem Gemisch von 60 mMol Bernsteinsäuremonobutylester und 40 mMol Isopropylalkohol in je 3 gleichen Anteilen vermischt. Das Maleinsäureanhydrid wird bei einer Temperatur von 205 °C und einem Druck von 15 kPa entfernt, der Rückstand wird mit 900 g Öl nach Beispiel A verdünnt und dann in Gegenwart von 2 Gew.% üblicher Filtrierhilfsstoffen filtriert. Das erhaltene, verdünnte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 32,8 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 2,1 mg/g und bezogen auf ein PIB Molekül einen durchschnittlichen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 2,7. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 2,5 Gew.%.

Beispiel E

- [0045] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden zu 280 g Lösungsmittel nach Beispiel B 1125 g (0,5 Mol) Polyisobutylen in inerter Atmosphäre und bei atmosphärischem Druck unter Röhren 100 mMol Hydrochinon-Reaktionsregulator, weiterhin 10,2 g di-tert.-Butylperoxid und 3,4 g Azobisisobutyronitril-Initiatoren, dann 128,2 g (1,3 Mol) Maleinsäureanhydrid zugefügt, und bei einer Temperatur von 140 °C 7 Stunden reagieren gelassen. Die Initiatoren und das Maleinsäureanhydrid werden dabei in 6 gleichen Anteilen den Reaktionsansatz zugefügt. Die unreaktierten flüchtigen Komponenten werden danach bei einer Temperatur von 145 °C und einem absoluten Druck von 12 kPa innerhalb von 1,5 Stunden entfernt. Der Rückstand wird mit 1150 g Öl nach Beispiel B verdünnt und filtriert. Das erhaltene Intermediär zeigt eine Säurezahl von 54,9 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 2,8 mg/kg und bezogen auf ein Polyisobutylenmolekül einen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 2,3. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 2,0 Gew.%.

Beispiel F

- [0046] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden 1300 g (1,0 Mol) Polyisobutylen und 350 g Xylol vorgelegt, man erwärmt die Mischung unter Röhren in inerter Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 135 °C, und vermischt in 6 Stunden in 4, bzw. 6 gleichen Anteilen mit 216,9 g Maleinsäureanhydrid und 5,5 g di-tert.-Butylperoxid. Nach einer Destillation bei einer Temperatur von 145 °C und einem absoluten Druck von 15 kPa und einer Zeitspanne von 2 Stunden wird der Ansatz mit 1400 g Öl nach Beispiel A verdünnt, mit 3 Gew.% Klärstoff vermischt und filtriert. Das verdünnte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 70,5 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 3,3 mg KOH/g, und bezogen auf ein PIB Molekül einen durchschnittlichen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 1,7. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 41,0 Gew.%. Die Erhöhung des Durchschnittsmolgewichts des Intermediärs bezogen auf Polyisobutylen beträgt 110 %.

Beispiel G

- [0047] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden 1125 g (0,5 Mol) Polyisobutylen und 350 g Xylol vorgelegt. Man erwärmt die Mischung unter Röhren in inerter Atmosphäre und bei atmosphärischem Druck bis zu einer Temperatur von 145 °C. Der Mischung wird innerhalb von 6 Stunden 98,6 g Maleinsäureanhydrid, weiterhin 1,9 g Cumolhydroperoxid und 3,4 g di-tert.-Butylperoxid in 4, bzw. 7 gleichen Anteilen zugefügt. Die unreaktierten flüchtigen Komponenten werden bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 15 kPa und einer Zeitspanne von 1 Stunde abdestilliert. Das erhaltene Intermediär wird mit 1150 g Öl nach Beispiel A verdünnt und in Gegenwart von 3 Gew.% Filtrierhilfsstoff filtriert. Das verdünnte und filtrierte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 43,4 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 2,5 mg/g, und bezogen auf ein PIB Molekül einen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 1,8. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 34,0 Gew.%.

Beispiel H

- [0048] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden 1425 g (1,5 Mol) Polyisobutylen und 480 g Xylol vorgelegt. Man erwärmt die Mischung in inerter Atmosphäre unter atmosphärischem Druck und Röhren bis zu einer Temperatur von 138 °C. Bei dieser Temperatur wird der Mischung pro Stunde 88,7 g Maleinsäureanhydrid in 4 Anteilen und 0,9 g di-tert.-Butylperoxid in 7 Anteilen zugefügt. Als Reaktionsregulator werden 20 mMol Isopropylalkohol und 5 mMol DL-Apfelsäure in 2 Anteilen nach der ersten und zweiten Zugabe von Maleinsäureanhydrid zugefügt. Nach der

dritten Zugabe von Maleinsäureanhydrid wird der Druck des Reaktionsraumes auf einen Wert von 2×10^2 kPa erhöht. Danach werden die unreaktierten flüchtigen Komponenten aus dem Reaktionsansatz bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 15 kPa innerhalb von 1,5 Stunden abdestilliert. Das erhaltene Intermediär wird mit 840 g Öl nach Beispiel B verdünnt, und unter Verwendung von 5 Gew.% Filtrierhilfsstoff filtriert. Das verdünnte und filtrierte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 139,9 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 3,8 mg/g und bezogen auf ein PIB Molekül einen durchschnittlichen Bernsteinsäureanhydridgehalt von 2,7. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 1,7 Gew.%.

Beispiel I

[0049] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden zu einer Mischung von 280 g (0,8 Mol) Isobutylen/Butadien Copolymer und 550 g Lösungsmittel nach Beispiel B bei einer Temperatur von 137 °C unter inerter Atmosphäre in geschlossenem System innerhalb von 4 Stunden 157,8 g MSA und ebenfalls innerhalb von 4 Stunden in 5 Anteilen Cumolhydroperoxid und 19,4 g di-tert.-Butylperoxid, weiterhin nach der ersten, zweiten und dritten Zugabe von Maleinsäureanhydrid 24 mMol Hydrochinon und 6 mMol Bernsteinsäuremonobutylester in 3 gleichen Anteilen zugefügt. Danach werden die unreaktierten flüchtigen Komponenten aus dem Reaktionsansatz bei einer Temperatur von 145 °C und einem Druck von 15 kPa innerhalb von 1,5 Stunden entfernt, und das erhaltene Intermediär wird mit 1380 g Öl nach Beispiel A verdünnt, und in Gegenwart von Filtrierhilfsstoffen geklärt und filtriert. Das verdünnte und filtrierte Intermediär zeigt eine Säurezahl von 82,4 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 3,2 mg/g und einen durchschnittlichen Bernsteinsäureanhydridgehalt pro Molekül von 2,5. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 4,6 Gew.%.

Beispiel J

[0050] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, werden 2150 g (0,5 Mol) Polyisobutylen und 400 g Xylol vorgelegt. Zu dieser Mischung fügt man unter inerter Atmosphäre und bei einem Druck von $3,5 \times 10^2$ kPa 197,2 Maleinsäureanhydrid, 18,0 g di-tert.-Butylperoxid und 15 mMol Bernsteinsäuremonobutylester hinzu, und die Addition wird bei einer Temperatur von 178 °C 7 Stunden fortgesetzt. Nach der Entfernung der flüchtigen Komponenten nach Beispiel I und der Verdünnung mit 800 g Öl nach Beispiel B und Filtrierung erhält man ein Intermediär mit einer Säurezahl von 50,9 mg KOH/g, mit einem Maleinsäureanhydridgehalt von 18,4 mg/g und einem durchschnittlichen Bernsteinsäureanhydridgehalt pro Molekül von 2,2. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 16,6 Gew.%.

Beispiel K

[0051] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel A, wird in 500 g Mischung von Xylol und Öl nach Beispiel B mit einem Volumenverhältnis von 40:60 1200 g selektiv hydriertes Isobutylen/Butadien Copolymer gelöst und auf eine Temperatur von 150 °C erwärmt. Innerhalb von 5 Stunden werden in 3 gleichen Anteilen 138 g Maleinsäureanhydrid, in 5 gleichen Anteilen 13,8 g di-tert.-Butylperoxid-Initiator und in 4 gleichen Anteilen 50 g Isopropylalkohol-Reaktionsregulator zugefügt. Der Ansatz wird bei einem Druck von $4,3 \times 10^2$ kPa reagieren gelassen, danach auf einen Druck von 10 kPa und eine Temperatur von 135 °C eingestellt, und unter diesen Umständen von Xylol und sonstigen flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wird mit 750 g Verdünnungsöl nach Beispiel I verdünnt und in Gegenwart von 4 Gew.% Filtrierhilfsstoff filtriert. Das erhaltene Intermediär zeigt eine Säurezahl von 58,1 mg KOH/g, einen Maleinsäureanhydridgehalt von 2,9 mg/g und einen Bernsteinsäuregehalt pro Molekül von 2,6. Die Menge der Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül beträgt 3,7 Gew.%.

Beispiel L

[0052] In einem Autoklav, ausgerüstet mit einem Rührer, einer Zuführanlage, einem Kondensator, einer Probeentnahmeeinrichtung, einem Anschluss für die Stickstoffzuführung, einem Thermometer und einem Manometer, werden 503 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel A vorgelegt, und bei einer Temperatur von 40 °C mit 9,45 g (50 mMol) Tetraethylpentamin und als konversionserhöhender Katalysator mit 0,1 Gew.% Triethanolamin vermischt. Der Ansatz wird in inerter Atmosphäre und unter atmosphärischem Druck und Rühren bis zu einer Temperatur von 175-180 °C erwärmt, und unter dieser Temperatur 5 Stunden acyliert. Der Ansatz wird danach mit 2,06 g (200 mMol) Diethylentriamin vermischt, und bei einer Temperatur von 185 °C und einem Druck von 50, 30 und 10 kPa für je 1 weitere Stunde gerührt. Das Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,83 Gew.%, das Verhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,33.

Beispiel 2

[0053] Man geht wie bei Beispiel 1 vor, jedoch mit dem Unterschied, daß die Acylierung statt mit Tetraäthylenpentamin in Gegenwart von 6,18 g (60 mMol) Diethylentriamin und ohne nachträgliche Modifizierung durchgeführt wird.

- 5 In den letzten 3 Stunden der Acylierung wird der Druck auf einen Wert von 300 kPa, und 1 weitere Stunde lang auf 10 kPa gestellt. Nach einer Filtrierung in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff zeigt das erhaltene Endprodukt einen Stickstoffgehalt von 0,49 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 3,0.

Beispiel 3

[0054] Die Zusatzstoffkomposition wird analog Beispiel 2 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß das Diethylentriamin (8,24 g, 80 mMol) und Triethanolamin (0,05 mMol) zu dem Acylierungsreagens in zwei Teilen, zu Beginn der Reaktion und bei halber Zeittdauer zugefügt werden. Der Ansatz wird auf eine Temperatur von 120 °C gekühlt, und mit 0,93 mMol Borsäure vermischt. Man röhrt den Ansatz bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 1,5

- 15 $\times 10^2$ kPa 2 Stunden lang, und filtriert in Gegenwart von 1,5 Gew.% Filtrierhilfsstoff. Das Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,65 Gew.%, und das Verhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 2,1.

Beispiel 4

[0055] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 503 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel A vorgelegt, und zuerst bei Zimmertemperatur, danach bei einer Temperatur von 140 °C mit 2,06 g (20 mMol) Diethylentriamin, bzw. 5,84 g (40 mMol) Triethylentetramin und 3,7 g (40 mMol) Glycerin, weiterhin 0,05 mMol Schwefelsäure vermischt.

- 25 Die Acylierung wird in inerter Atmosphäre unter Rühren bei einem Druck von 50 kPa 4 Stunden lang durchgeführt, wobei die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 20 °C pro Stunde bis auf einen Wert von 190 °C erhöht wird. Danach wird der Ansatz zur Modifizierung mit 6 mMol Chromsulfid vermischt, und bei einer Temperatur von 195 °C und einem Druck von 2×10^2 kPa 3 Stunden reagieren gelassen. Der Ansatz wird in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff bei einer Temperatur von 120 °C filtriert. Das Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,59 Gew.%, das Verhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 1,0.

Beispiel 5

[0056] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 434 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel B vorgelegt,

- 35 und bei Zimmertemperatur mit 0,6 g (10 mMol) Ethyldiamin, bei einer Temperatur von 80 °C mit 7,56 g (40 mMol) Tetraäthylenpentamin und bei einer Temperatur von 140 °C mit 0,1 Gew.% Schwefelsäure und 2,76 g (30 mMol) Glycerin bei atmosphärischem Druck und unter Stickstoffatmosphäre vermischt, und bei einer Temperatur von 200 °C 9 Stunden lang reagieren gelassen. Die Temperatur wird in dieser Phase der Synthese mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 °C pro Stunde erhöht. Danach wird der Ansatz auf eine Temperatur von 120 °C gekühlt, mit 10 mMol Kupferacetat vermischt, und bei einer Temperatur von 175 °C 3 Stunden lang unter einem Druck von $2,5 \times 10^2$ kPa, schliesslich 10 kPa modifiziert. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,7 Gew.%, das Verhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,18.

Beispiel 6

- 45 [0057] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 434 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel A in Gegenwart von 0,2 Gew.% Petroleumulfonsäure als konversionserhöhende Katalysator mit 7,37 g (80 mMol) Glycerin in zwei Anteilen bei Zimmertemperatur und bei einer Temperatur von 130 °C vermischt, und in inerter Atmosphäre bei einer Temperatur von 210 °C und einem Druck von 4×10^2 kPa 4 Stunden lang, bzw. bei 10 kPa 3,5 Stunden lang acyliert. Der Ansatz wird danach auf eine Temperatur von 120 °C gekühlt, mit 6,18 g (60 mMol) Diethylentriamin vermischt, und bei einer Temperatur von 155 °C und einem Druck von 65 kPa 1 Stunde lang, dann bei einer Temperatur von 185 °C und einem Druck von 15 kPa 2 Stunden lang gerührt. Das Endprodukt, filtriert in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff, zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,55 Gew.%, das Verhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,8.

Beispiel 7

[0058] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 434 g (20 mMol) Intermediär nach Beispiel E in inerter

Atmosphäre unter Luftdruck und Röhren mit 1,03 g (10 mMol) Diethylentriamin bei einer Temperatur von 85 °C und einer Zeitspanne von etwa 10 Minuten, und danach mit 10,5 g (100 mMol) Diethanolamin bei einer Temperatur von 110 °C und einer Zeitspanne von 30 Minuten, und schliesslich mit 6,84 g (90 mMol) Diethylenglykol bei einer Temperatur von 130 °C und einer Zeitspanne von 20 Minuten vermischt. Man gibt zu dem Ansatz 27,2 g (200 mMol) Pentaerythrit, 5 erwärmt mit einer Geschwindigkeit von 30 °C pro Stunde bis auf eine Temperatur von 180 °C und bis auf einen Druck von 5×10^2 kPa. Unter diesen Umständen acyliert man 3 Stunden lang. Das Endprodukt, erhalten nach einer Filtration in Gegenwart von 1 Gew.% Klärungsmittel, zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,4 Gew.%. Im Produkt können Komponenten mit höherem und niedrigerem Molgewicht nicht unterschieden werden.

10 Beispiel 8

[0059] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 434 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel B mit 464 g (45 mMol) Diethylentriamin in inerter Atmosphäre, bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von 2,0 g Ethanolamin unter Röhren vermischt. Nach einer Reaktion bei einer Temperatur von 170 °C und einer Zeitspanne von 2 Stunden wird 1,36 g (10 mMol) Pentaerythrit zugefügt, und bei einem Druck von 15 kPa 2 Stunden weiter reagieren gelassen. 15 Der Ansatz wird auf eine Temperatur von 100 °C gekühlt, mit 5 mMol Schwefel vermischt, und bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 6×10^2 kPa 3 Stunden lang weitergeführt. Der Ansatz wird danach in Gegenwart von 0,5 Gew.% Hilfsstoff filtriert. Das Produkt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,41 Gew.%, das Verhältnis von Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 2,3.

20 Beispiel 9

[0060] In einem Autoklav, beschrieben in dem vorigen Beispiel, werden 434 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel B bei Zimmertemperatur zuerst mit 1,52 g (15 mMol) Diethylentriamin, dann mit 1,46 g (10 mMol) Triethylentetramin vermischt. Danach fügt man 4 g Amberlist 15 Ionaustauscherharz in H⁺-Form zu dem Ansatz und erwärmt diesen in inerter Atmosphäre unter Röhren bis auf eine Temperatur von 125 °C. Danach werden 6,8 g (50 mMol) Pentaerythrit zugefügt, und bei einer Temperatur von 205 °C 6 Stunden lang bei einem Druck von 2×10^2 kPa, danach 2 Stunden lang bei einem Druck von 20 kPa gerührt. Der Ansatz wird auf eine Temperatur von 140 °C gekühlt, mit 50 mMol Molybdänoxid vermischt, und bei einer Temperatur von 195 °C und einem Druck von 2×10^2 kPa 2 Stunden reagieren gelassen. 30 Nach einer Filtration in Gegenwart von 1,5 Gew.% Filtrierhilfsstoff zeigt das Endprodukt einen Stickstoffgehalt von 0,25 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,05.

35 Beispiel 10

[0061] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 0,47 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel C vorgelegt. Dazu fügt man in inerter Atmosphäre, unter Röhren und atmosphärischen Umständen und in Gegenwart von 0,2 Gew.% Petroleumsulfinsäure als Konversionserhörender Katalysator bei einer Temperatur von 30 °C 1,49 g (10 mMol) Triethanolamin, bei einer Temperatur von 125 °C 3,8 g (50 mMol) Diethylenglykol und bei einer Temperatur von 140 °C 9,45 g (70 mMol) Trimethylolpropan. Zu diesem Zweck wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 40 °C pro Stunde erhöht. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 198 °C bei atmosphärischem Druck 5 Stunden lang, danach bei einem Druck von 15 kPa 2 Stunden lang gerührt. Nach einer Filtration in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff zeigt das Endprodukt einen Stickstoffgehalt von 0,03 Gew.% (300 ppm), das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,1.

45 Beispiel 11

[0062] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 513,1 g (150 mMol) Intermediär nach Beispiel D mit 7,56 g (40 mMol) Tetraethylenpentamin in inerter Atmosphäre etwa 1,5 Stunden lang reagieren gelassen, wobei der Ansatz mit einer Geschwindigkeit von 80 °C pro Stunde erwärmt wurde. Die Acylierung wird bei einer Temperatur von 175 °C und einer Zeitspanne von 4 Stunden bei atmosphärischem Druck, und danach für eine Zeitspanne von 1 Stunde bei einem Druck von 50 kPa durchgeführt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 120 °C mit 2,06 g (20 mMol) Diethylentriamin vermischt, und bei einer Temperatur von 185 °C und einem Druck von 5×10^2 kPa 3 Stunden und bei einem Druck von 10 kPa 2 Stunden gerührt. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,68 Gew.%, und das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 5,0.

Beispiel 12

[0063] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 408,7 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel E in inerter Atmosphäre bei Zimmertemperatur und unter Röhren zuerst mit 0,6 g Ethylendiamin für eine Zeitdauer von 30 Minuten reagieren gelassen, danach bei einer Temperatur von 85 °C in Gegenwart von 0,5 Gew.% Petroleumsulfonsäure-Katalysator mit einem Gemisch von 9,0 g (60 mMol) Triethylenglykol und 1,38 g (15 mMol) Glycerin vermischt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 200 °C 4 Stunden lang bei atmosphärischem Druck, und 4 Stunden lang bei einem Druck von 40 kPa acyliert, danach bei einer Temperatur von 110 °C mit 5 mMol Kupferacetat vermischt. Die Modifizierung wird bei einer Temperatur 190 °C, einem Druck von 3×10^2 kPa für eine Zeitdauer von 3 Stunden durchgeführt. Der Ansatz wird in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff filtriert. Das Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,06 Gew.%, und einen Gehalt an Komponenten mit niedrigerem Molgewicht von 97 Gew.% und an Komponenten mit höherem Molgewicht von 3 Gew.%.

Beispiel 13

[0064] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 477,5 g (300 mMol) Intermediär nach Beispiel F vorgelegt. Man fügt in inerter Atmosphäre und unter Röhren bei Zimmertemperatur 5,15 g (50 mMol) Diethylentriamin, bei einer Temperatur von 70 °C 9,45 g (50 mMol) Tetraethylenpentamin zu, und lässt bei einer Temperatur von 130 °C 2 Stunden reagieren. Danach tropft man weitere 5,15 g (50 mMol) Diethylentriamin und 9,45 g (500 mMol) Tetraethylenpentamin zu. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 190 °C 4 Stunden unter atmosphärischen Umständen reagieren gelassen, in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff geklärt, und bei einer Temperatur von 120 °C filtriert. Das Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 2,2 Gew.%, und eine homogene Molgewichtsverteilung, d.h. Komponenten mit niedrigerem und höherem Molgewicht können nicht gesondert bestimmt werden.

Beispiel 14

[0065] Man vermischt 477,5 g (300 mMol) Intermediär nach Beispiel F in inerter Atmosphäre, unter Röhren und in Gegenwart von 1 Gew.% Petroleumsulfonsäure bei einer Temperatur von 110 °C mit 3,7 g (40 mMol) Glycerin, und nach Ablauf von 1 Stunde mit 10,2 g (75 mMol) Pentaerythrit und erwärmt den Ansatz bis auf eine Temperatur von 150 °C. Man fügt weitere 56,6 g einer Glycerin/Pentaerythrit Mischung (40 mMol Glycerin und 35 mMol Pentaerythrit) zu, und acyliert bei einer Temperatur von 205 °C, einem Druck von 2×10^2 kPa für eine Zeitdauer von 8 Stunden. Danach gibt man zu dem Ansatz 1,89 g (10 mMol) Tetraethylenpentamin und röhrt den Ansatz bei atmosphärischem Druck und bei einer Temperatur von 180 °C 3 Stunden lang. Das erhaltene Endprodukt ist schlecht filtrierbar, zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,08 Gew.% und ist in Grundöl nur teilweise löslich.

Beispiel 15

[0066] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 517,1 g Intermediär nach Beispiel G in inerter Atmosphäre bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck unter ständigem Röhren mit 4,4 g (30 mMol) Triethylentetramin und 5 mMol Triethanolamin vermischt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 220 °C 4 Stunden lang gerührt, dann mit 5,3 g (70 mMol) Diethylenglykol vermischt, und bei einer Temperatur von 240 °C und atmosphärischem Druck weitere 3 Stunden acyliert. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 190 °C mit 5 mMol Schwefel 3 Stunden reagieren gelassen, dann in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff filtriert. Das Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,22 Gew.%, und eine homogene Molgewichtverteilung, d.h. Komponenten mit niedrigerem und höherem Molgewicht können nicht gesondert bestimmt werden.

Beispiel 16

[0067] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 517,1 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel B in Gegenwart von 10 mMol Schwefelsäure als konversionserhöhender Katalysator bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck unter ständigem Röhren mit 1,55 g (15 mMol) Diethylentriamin vermischt und bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 15×10^2 kPa 6 Stunden lang acyliert. Man fügt danach 1,9 g (10 mMol) Tetraethylenpentamin zu, und röhrt den Ansatz bei einer Temperatur von 215 °C und einem Druck von 10^3 kPa 2 Stunden lang. Das Endprodukt, filtriert bei einer Temperatur von 120 °C und in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff, zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,36 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,25.

Beispiel 17

[0068] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 320,8 g (400 mMol) Intermediär nach Beispiel H in inerter Atmosphäre mit 10,3 g (100 mMol) Diethylentriamin vermischt und bei einer Temperatur von 120 °C 1 Stunde lang reagieren gelassen. Danach fügt man 1,0 Gew.% Petroleumsulfonsäure und 2,76 g (30 mMol) Glycerin zu, und röhrt den Ansatz bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 6×10^2 kPa 6 Stunden lang. Die Acylierung wird bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 10 kPa weitergeführt, schliesslich fügt man bei einer Temperatur von 130 °C 2,5 g (40 mMol) Borsäure zu, und modifiziert bei einer Temperatur von 175 °C und bei atmosphärischem Druck 8 Stunden lang. Nach einer Filtrierung in Gegenwart von 1 Gew.% Filtrierhilfsstoff erhält man das Endprodukt mit einem Stickstoffgehalt von 1,05 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 1,8.

Beispiel 18

[0069] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 320,8 g (400 mMol) Intermediär nach Beispiel H vorgelegt, in Stickstoffatmosphäre, bei Zimmertemperatur und unter ständigem Rühren mit 10,3 g (100 mMol) Diethylentriamin, danach bei einer Temperatur von 120 °C mit 37,8 g (200 mMol) Tetraethylenpentamin vermischt, und bei einer Temperatur von 250 °C 2 Stunden lang acyliert. Man fügt dem Ansatz 13,6 g (100 mMol) Pentaerythrit und 1,4 g Petroleumsulfonsäure als konversionserhöhender Katalysator zu, lässt 3 Stunden lang bei einem Druck von 15 kPa reagieren, und filtriert das Endprodukt in Gegenwart von 3 Gew.% Filtrierhilfsstoff. Das schlecht filtrierbares Endprodukt ist in Grundöl schwer löslich.

Beispiel 19

[0070] Einem Intermediär der Art und Menge wie im vorigen Beispiel beschrieben werden innerhalb von 2 Stunden 27,3 g (200 mMol) Pentaerythrit und 15 g Petroleumsulfonsäure in 4 gleichen Anteilen bei einer Temperatur von 110 °C in inerter Atmosphäre und unter ständigem Rühren zugefügt. Den Ansatz lässt man bei einer Temperatur von 110 °C und einem Druck von $1,5 \times 10^2$ kPa 9 Stunden, und bei einem Druck von 15 kPa weitere 1 Stunde lang acylieren. Der Ansatz wird in Gegenwart von 2 Gew.% Klärstoff bei einer Temperatur von 100 °C 0,5 Stunde abgeklärt und filtriert. Das erhaltene Endprodukt ist in Grundöl schwer löslich.

Beispiel 20

[0071] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 408,5 g (300 mMol) Intermediär nach Beispiel 1 bei einer Temperatur von 50-150 °C in 4 gleichen Anteilen mit 10,6 g einer Mischung von Glycerin/Pentaerythrit mit einem Molverhältnis von 1:1 und mit 0,8 Gew.% Petroleumsulfonsäure als Katalysator vermischt, und bei einem Druck von 50 kPa und einer Temperatur von 195 °C 7 Stunden lang acyliert. Der Ansatz wird auf eine Temperatur von 120 °C gekühlt, innerhalb von 0,3 Stunden mit 3,1 g (30 mMol) Diethylentriamin vermischt, und bei einer Temperatur von 170 °C zuerst bei einem Druck von 4×10^2 kPa, dann 15 kPa 1 Stunde lang geröhrt. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,28 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,2.

Beispiel 21

[0072] Von dem Intermediär nach Beispiel J, welches einen hohen Gehalt an freiem Maleinsäureanhydrid und an Verbindungen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Molekül zeigt, werden 440,9 g (200 mMol) in einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, vorgelegt, mit 1,5 g Kaliumhydroxid vermischt, und dann in inerter Atmosphäre unter atmosphärischen Umständen und ständigem Rühren bei Zimmertemperatur in Zeitabständen von je 1 Stunde mit 18,9 g (100 mMol) Tetraethylenpentamin, 4,5 g (30 mMol) Triethanolamin, 3,0 g (20 mMol) Triethylenglykol und 13,6 g (100 mMol) Pentaerythrit vermischt, wobei der Ansatz mit einer Geschwindigkeit von 40 °C pro Stunde erwärmt wird. Nach der Zugabe der Reagentien wird der Ansatz bei einer Temperatur von 210 °C und einem Druck von 2×10^2 kPa 4 Stunden lang acyliert. Nach einer Filtrierung in Gegenwart von 2 Gew.% Filtrierhilfsstoff ist das erhaltene Endprodukt sogar in kleinen Konzentrationen in Grundöl nur schwer löslich.

Beispiel 22

[0073] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 386,2 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel J vorgelegt und bei atmosphärischem Druck in inerter Atmosphäre bei einer Temperatur von 40 °C mit 7,3 g (50 mMol)

Diethylentriamin und dann bei einer Temperatur von 160 °C mit 1,84 g (20 mMol) Trimethylolpropan und 4,0 g Amberliste-15 als Konversionserhöhender Katalysator vermischt. Der Ansatz wird unter ständigem Rühren bei einem Druck von 50 kPa bis zu einer Temperatur von 175 °C erwärmt und 5 Stunden lang gerührt. Danach wird der Ansatz auf eine Temperatur von 120 °C gekühlt, mit 21,6 g (15 mMol) Molybdänoxyd (MoO_3) vermischt, und bei einer Temperatur von 185 °C und atmosphärischem Druck 3 Stunden lang modifiziert. Nach einer Filtrierung in Gegenwart von 1,5 Gew.% Filterhilfsstoff zeigt das Endprodukt einen Stickstoffgehalt von 0,63 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,8.

Beispiel 23

[0074] Zu dem Intermediär der Art und Menge wie im vorigen Beispiel beschrieben fügt man in inerter Atmosphäre bei atmosphärischem Druck und unter ständigem Rühren bei einer Temperatur von 80 °C und einer Erwärmung von 80 °C pro Stunde innerhalb von 0,5 Stunde 3,78 g (20 mMol) Tetraethylenpentamin zu. Dem Ansatz wird zuerst 1,0 g Schwefelsäure, dann 1,5 g (10 mMol) Triethylenglykol tropfenweise zugefügt, und bei einer Temperatur von 180 °C und atmosphärischem Druck wird 6 Stunden lang acyliert. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,32 Gew.%, und eine homogene Molgewichtsverteilung, d.h. Komponenten mit verschiedenen Molgewichten können praktisch nicht bestimmt werden.

Beispiel 24

[0075] Zu dem Intermediär der Art und Menge wie im Beispiel 22 beschrieben fügt man 0,8 Gew.% Petroleumsulfonsäure als esterifizierender Katalysator bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb von 0,5 Stunde 3,7 g (40 mMol) Glycerin und 1,05 g (10 mMol) Diethanolamin zu. Der Ansatz wird in inerter Atmosphäre bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 50 kPa 5 Stunden lang gerührt, dann bei einer Temperatur von 120 °C mit 5,7 g (30 mMol) Tetraethylenpentamin vermischt, und schliesslich bei einer Temperatur von 175 °C und einem Druck von 5×10^2 kPa 3 Stunden lang und dann bei einem Druck von 10 kPa 1 Stunde lang acyliert. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,53 Gew.%, und einen Gehalt an Komponenten mit höherem Molgewicht von 2 Gew.%.

Beispiel 25

[0076] Man fügt dem Intermediär der Art und Menge wie im Beispiel 22 beschrieben in Gegenwart von 1,2 g Schwefelsäure als Katalysator und bei einer Temperatur von 110 °C 40,8 g (300 mMol) Pentaerythrit zu, und lässt unter ständigem Rühren bei einer Temperatur von 195 °C und einem Druck von 3×10^2 kPa 2 Stunden lang und bei einem Druck von 10 kPa 1,5 Stunden lang reagieren. Das filtrierte Endprodukt ist in Grundöl schwer löslich.

Beispiel 26

[0077] Man fügt dem Intermediär der Art und Menge wie im Beispiel 22 beschrieben in inerter Atmosphäre und bei einer Temperatur von 60 °C und atmosphärischem Druck 1,2 g (20 mMol) Ethyldiamin und 2,06 g (20 mMol) Diethylentriamin innerhalb von 0,5 Stunden und ständigem Rühren zu. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 185 °C und einem Druck von 5×10^2 kPa 2,5 Stunden lang reagieren gelassen, dann mit 3,54 g Mischung von Glycerin/Trimethylolpropan mit einem Molverhältnis von 1:1 vermischt, und in Gegenwart von 0,5 Gew.% Petroleumsulfonsäure 3 Stunden lang wie vor acyliert. Die Reaktion wird durch Kochen bei einem Druck von 10 kPa in weiteren 1,5 Stunden beendet. Das erhaltene Produkt wird bei einer Temperatur von 110 °C mit 20 mMol Schwefel vermischt und bei einer Temperatur von 190 °C für eine Zeitspanne von 2 Stunden modifiziert. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,32 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,4.

Beispiel 27

[0078] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 386,2 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel K vor gelegt, und in inerter Atmosphäre bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von 70 °C unter ständigem Rühren mit 8,76 g (60 mMol) Triethylentetramin und 3 g Monoethanolamin vermischt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 175 °C und einem Druck von 50 kPa 4 Stunden lang acyliert, dann bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb von 10 Minuten tropfenweise mit 25 g (etwa 10 mMol) Monosuccinimid-Derivat (Komad-303, Mol Rt.) vermischt. Man lässt bei einer Temperatur von 170 °C 3 Stunden lang bei einem Druck von 2×10^2 kPa und 1,5 Stunden lang bei einem Druck von 15 kPa reagieren. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,83 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,15.

Beispiel 28

[0079] Man lässt das Intermediär der Art und Menge wie im Beispiel 27 beschrieben mit 6,2 g (60 mMol) Diethylenetriamin bei einer Temperatur von 175 °C und einem Druck von 3×10^2 kPa 5 Stunden lang reagieren, dann wird bei einer Temperatur von 100 °C mit 36 g (15 mMol) Polyisobutylen-Bernsteinsäureanhydridesteramidimid (Komad-310, Mol Rt.) vermischt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 100 °C und atmosphärischem Druck 3 Stunden lang, und bei einem Druck von 15 kPa 1 Stunde lang gerührt. Das leicht filtrierbare Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,62 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 1,5.

10

Beispiel 29

[0080] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 503 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel A in inerter Atmosphäre unter Röhren und atmosphärischen Umständen zuerst bei einer Temperatur von 100 °C mit 1,8 g Glycerin und auf das Endprodukt bezogen mit 0,3 Gew.% Petroleumsulfonsäure, dann bei einer Temperatur von 140 °C mit 5,7 g (30 mMol) Tetraethylenpentamin, schliesslich bei einer Temperatur von 170 °C mit 1,5 g (10 mMol) Triethanolamin vermischt. Man lässt den Ansatz bei einer Temperatur von 195 °C und einem Druck von 5×10^2 kPa 5 Stunden lang reagieren. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 140 °C mit 84 g (20 mMol) Mischung von Mono- und Bisuccinimid-Derivaten (Komad-1302, Mol Rt.) vermischt, bei einer Temperatur von 175 °C und einem Druck von 15 kPa 3 Stunden lang reagieren gelassen, und schliesslich filtriert. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,57 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,01.

Beispiel 30

[0081] In einem Autoklav, beschrieben im Beispiel 1, werden 408,7 g (200 mMol) Intermediär nach Beispiel E bei einer Temperatur von 80 °C mit 4,1 g (40 mMol) Diethylentriamin, dann bei einer Temperatur von 140 °C mit 3,8 g (20 mMol) Tetraethylenpentamin vermischt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 185 °C und einem Druck von 4×10^2 kPa 4 Stunden lang acyliert, dann mit 24 g Polyisobutylene-Bernsteinsäureester (Komad-310G, Mol Rt.) und 25 g Kupferacetat vermischt. Man lässt den Ansatz bei einer Temperatur von 195 °C 3 Stunden lang bei einem Druck von 5×10^2 kPa und 1,5 Stunden bei einem Druck von 15 kPa reagieren. Das filtrierte Endprodukt zeigt einen Stickstoffgehalt von 0,64 Gew.%, das Verhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu denen mit niedrigerem Molgewicht beträgt 0,25.

[0082] Um eine leichtere Handhabung, sowie bessere und anschaulichere Vergleichbarkeit zu sichern wird der Ölgehalt des erhaltenen Endproduktes vor der weiteren Verwendung in jedem Falle auf einen Wert von 50 Gew.% eingestellt. Wenn das erhaltene Endprodukt einen Ölgehalt kleiner als 50 Gew.% zeigt, wird es mit einer solchen Ölkomponeute auf diesen Weise verdünnt, deren Qualität der in der Synthese verwendeten Ölkomponeute entspricht. Die Verdünnung wurde mit Schmierölraffinaten, die im Beispiel A, bzw. B beschrieben wurden, durchgeführt.

[0083] Auf Grund der wichtigsten Qualitätsmerkmale der nach Beispielen A-K hergestellten Intermediären wurde festgestellt, daß die erfundungsgemäss verwendeten Initiatoren und Reaktionsregulatoren zwischen Polyolefin und MSA eine Reaktion ermöglichen, bei welcher sich einem Polyolefinmolekül durchschnittlich mehr als 1,5, insbesondere mehr als 3 Maleinsäureanhydride anlagern, und die Bildung von alternierendes Polyolefin/Maleinsäureanhydrid Copolymer nicht charakteristisch ist.

[0084] Die detergierend-dispergierende Wirkung der in Beispielen hergestellten Zusatzstoffe wird nach den in der HU-PS 205,778 beschriebenen Methoden bewertet. Die PDDH-Wertzahlen werden als 225-igstel Anteil der Summe der dispersionsstabilisierenden Wirkung (Detergensindex, DI, %) und der Verschmutzungsabwaschwirkung (M, mm) bestimmt und in Prozent angegeben. Die ablagerungsverhindernde Wirkung wird analog der in der zitierten Schrift beschriebenen Methoden anhand der in lamellarem Koksofen erhaltenen Ergebnissen bestimmt.

[0085] Die detergierend-dispergierende Wirkung der Endprodukte nach Beispielen 1-30 in Schmierölen wird in Tabelle 1 angegeben. Für die Wirkungsuntersuchungen werden die Endprodukte in einer Menge von 3 Gew.% in ein Grundöl eingemischt, welches eine kinematische Viskosität von 5,2 mm²/s (100 °C), und einen Viskositätsindex von 101 aufweist.

[0086] Die Ergebnisse der Untersuchungen der detergierend-dispergierenden Wirkung von Ölkomponeuten, die mit Endprodukten der Beispiele 3, 6, 8 und 14, weiterhin mit Referenzprodukten hergestellt wurden, werden in Tabelle 2, die Wirkung der Zusatzstoffkomponeuten nach den Beispielen 8, 15 und 28, sowie der Referenzzusatzstoffe zur Verbesserung der Fließeigenschaften wird in Tabelle 3 und die abriebinhibierende Wirkung der Zusatzstoffkomponeuten der Beispiele 11 und 22, sowie der Referenzzusatzstoffe wird in Tabelle 4 angegeben.

[0087] Die Intermediäre der Beispiele A-E, H, I und K, sowie der aus diesen hergestellten Endprodukte der Beispiele 1-6, 8-12, 17, 20, 22, 24 und 26-30 zeigen eine erfundungsgemäss Struktur und Zusammensetzung, und wurden unter

den erfindungsgemäßen Verfahrensparametern und deren vorteilhaften Kombinationen (wie in Gegenwart von Verbindungen, welche die unerwünschten Nebenreaktionen und alternierende Polymerisation verhindern, bei einer günstigen Konzentration von Initiator und MSA, sowie bei einem günstigen Verhältnis von Bernsteinsäureanhydrid:Polyamin und/oder Polyol bei günstigen Druck- und Temperaturverhältnissen, in Gegenwart von Katalysatoren, die die Acylierung und dadurch die Struktur des Endproduktes beeinflussen, und mit Verwendung von Modifikatoren) hergestellt.

Tabelle 1

Ergebnisse der DD-Wirkungsuntersuchungen von Zusatzstoffkompositionen (in SN-150 Öl in einer Konzentration von 3 Gew.%)	
Beispiel	PDDH (%) * (max. 100)
Grundöl	1
1	88
2	86
3	79
4	73
5	73
6	81
7	69
8	91
9	86
10	79
11	94
12	78
13	63
14	51
15	60
16	32
17	93
18	
19	unbewertbar
20	86
21	unbewertbar
22	95
23	40
24	70
25	unbewertbar
26	90
27	87
28	92
29	84
30	88

*: PDDH = Potentielle detergierend-dispergierende Wirkung

Tabelle 2

Ergebnisse der Untersuchungen der DD-Eigenschaften von Ölkompositionen			
	Beispiel *	PDDH (%) **	Ablagerung auf den Lamellen (mg)
5	3	82	4,5
10	6	90	5,4
	8	92	3,2
	14	70	12,0
15	Referenz (KOMAD-301) ***	81	9,0

*: Zusammensetzung der Kompositionen:

91,0 Gew.% SAE-30 Grundöl

4,0 Gew.% Zusatzstoffkomposition gemäß den Beispielen 3, 6, 8 oder 14

3,8 Gew.% hyperbasisches Ca-Sulfonat

2,2 Gew.% Zn-dialkyldithiophosphat.

**: PDDH = potentielle detergierend-dispergierende Wirkung

***: KOMAD-301 = Mn(PIB) 950, Menge: 4,0 Gew.% (Mol Rt.)

Tabelle 3

Fließeigenschaften verbessernde Wirkung der Zusatzstoffkompositionen (in SN-150 Öl, Menge: 4,0 Gew. %)				
	Beispiel	VK*(100 °C) (mm ² /s)	VK-Erhöhung (%)	VI**
20	Grundöl	5,2	-	101
25	8	6,4	23	123
	15	6,3	21	103
	28	6,6	27	127
30	Referenz (KOMAD-301)	5,8	11	107

*: VK = Viskosität

**: VI = Viskositätsindex

Tabelle 4

Ergebnisse der Untersuchungen der abriebinhibitierenden Wirkung der Zusatzstoffkompositionen (in SN-150 Öl)			
	Beispiel	Abriebdurchmesser (mm)	Temperaturerhöhung (°C)
35	Grundöl	1,21	38
40	11	0,62	25
	22	0,61	27
45	Referenz REONIT M (Polyalkylmetakrilat) KOMAD-301	1,11	32
		1,11	34
			10,0
			3,0
			3,0
			3,0

[0088] Die Struktur und Zusammensetzung der Intermediäre, bzw. Endprodukte nach Beispielen F, G und J, weiterhin 7, 13-16, 18, 19, 21, 23 und 25, sowie deren Herstellungsverfahren weichen von der günstigen erfindungsgemässen Struktur und Verfahren ab. So wurden z.B. in den Beispielen F, G und J Intermediäre, welche nicht die erfindungsgemässen vorteilhafte Struktur zeigen, hergestellt, wobei nicht die erfindungsgemässen technologischen Massnahmen verwendet wurden, im Beispiel 7 wurde nicht das günstige Molverhältnis von Bernsteinsäureanhydridgruppen zu Polyamin und Polyol verwendet, und in den Beispielen 13-16 und 21 wurde das Endprodukt nicht aus erfindungsgemässen Intermediären und nicht unter den erfindungsgemässen verfahrensmassnahmen synthetisiert, und schliesslich wurde in den Beispielen 18, 19 und 25 das Endprodukt nicht unter den erfindungsgemässen technologischen Massnahmen hergestellt.

[0089] Die Ergebnisse der detergierend-dispergierenden, Fließeigenschaften modifizierenden und abriebinhibitierenden Wirkungsuntersuchungen, die in Tabellen 1-4 angegeben sind, die Endprodukte mit erfindungsgemässer Struktur und Zusammensetzung, die durch die erfindungsgemässen Acylierung und Modifizierung aus Intermediären herge-

stellten wurden, welche ebenfalls eine erfindungsgemäße Struktur und Zusammensetzung zeigen und durch die erfindungsgemäßen Verfahrensmassnahmen hergestellt wurden, weisen darauf hin, daß die geprüften Wirksamkeiten der erfindungsgemäßen Endprodukte die Wirksamkeit der Referenzzusatzstoffe erreichen oder übersteigen, d.h., sie zeigen eine höhere, detergierend-dispergierende Wirkung im Grundöl, sowohl in sich selbst, als auch in Ölkompositionen, und daneben besitzen sie eine günstige, viskositätsindexerhöhende und abriebinhibierende Wirkung.

[0090] In den Tabellen 5 und 6 werden die Ergebnisse von Motoruntersuchungen, durchgeführt an Motorölkombinationen, die aus Zusatzstoffen nach Beispielen 1, 2 und 27, sowie aus handelsüblichen Zusatzstoffen hergestellt wurden, zusammengefasst.

[0091] Auf Grund der Ergebnisse kann man feststellen, daß die Motorölkombinationen und die Endprodukte, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeigen und durch das erfindungsgemäße Verfahren synthetisiert wurden, den DEF STAN 91-43/1 Vorschriften entsprechen, bzw. die Motorölkombination, die das Endprodukt nach Beispiel 27 enthält, in der Motoruntersuchung nach CEC-L-41-T-88 eine bedeutend günstigere Wirksamkeit zeigt, als die Referenzöle.

Tabelle 5

Ergebnisse von Motoruntersuchungen nach PETTER W-1 (36 Stunden)				
Kennzeichen	Beispiel		Referenzöl	DEF STAN 97-43/11
	1	2		
Gewichtsverlust im Cu/Pb-Lager (mg)	20,0	18,9	22,0	max. 25
Viskositätsverhöhung (40 °C; %)	8,6	15,1	32,0	max. 50
Zusammensetzung der Motorölkombination (SAE-15W-40):				
3,0 Gew.% aschefreie DD Zusatzstoff				
3,1 Gew.% handelsübliche Zusatzstoffe				
1,85 Gew.% viskositätsverhöhender und fliesspunktvermindernder Zusatzstoff				
92,05 Gew.% SN-250 Grundöl.				

Tabelle 6

Ergebnisse der Motoruntersuchungen nach CEC-L-41-T-88				
Kennzeichen	Beispiel 27	Referenzuntersuchungen		
		I	II	
		zum CCMC G-4 Niveau mit RL-140/12 Öl	zum CCMC G-5 Niveau mit RL-139/5 Öl	
1.	Schlammbewertung			
	Zylinderkopfdeckel	9,24	7,98	8,74
	Ölsaugrohr	9,45	7,10	8,92
	Zylinderkopf	8,48	9,78	7,85
	Schwengelhausdeckel	9,21	8,02	9,10
	Ölwanne	8,78	6,35	7,54
2.	Durchschnitt der 5 Teile	9,032	7,046	8,496
	Festlauf der Kolbenringe	kein	kein	kein
3.	Reinheit der Kolben			
	Mittelwert,			
	erste Nuten	-30	-30	-30
4.	zweite Nuten	-4,1	-13,1	-6,4
	Nockenabrieb			
	Durchschnitt (μm)	5,9	5,6	8,9
5.	max. (μm)	9,5	9,3	12,5
	Schwinghebelsohlenabrieb			
	Durchschnitt (μm)	3,3	3,8	4,1
6.	max. (μm)	6,5	5,0	6,3
	Ölverbrauch (g/h)	10,0	58,0	128,0

Tabelle 6 (fortgesetzt)

Ergebnisse der Motoruntersuchungen nach CEC-L-41-T-88				
5	Kennzeichen Beispiel 27	Referenzuntersuchungen		
		I	II	
		zum CCMC G-4 Niveau mit RL-140/12 Öl	zum CCMC G-5 Niveau mit RL-139/5 Öl	
10	Zusammensetzung der Motorölkomposition: 9,0 Gew.% Zusatzstoff nach Beispiel 27 5,0 Gew.% handelsübliche Zusatzstoffe 15 1,15 Gew.% viskositätserhöhender und fliesspunktvermindernder Zusatzstoff 84,5 Gew.% SN-200 Grundöl.			

Patentansprüche

- 20 1. Aschefreie, detergierend-dispergierend wirkende Zusatzstoffkomposition enthaltend Polyolefin-Bernsteinsäure-anhydrid-Derivate oder deren ölige Lösung, die in Schmierölbereitungen von Verbrennungsmotoren verwendbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Komponenten besteht, die an Polyolefinketten mit gleichem numerischen Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 1,3-6 Bernsteinsäureanhydrid-Derivat tragen, wobei die Menge von Molekülen mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydrid-Derivaten 0,1-15 Gew.% beträgt, und wobei das Derivat ein Imid- und/oder Ester- und/oder Amid und/oder Esteramid-Derivat sein kann, und daß die Zusatzstoffkomposition mindestens zwei Komponenten mit verschiedenen - einem niedrigeren und einem höheren - numerischen Durchschnittsmolgewichten enthält, wobei die Zahl der durch Carboxylgruppen verbundenen Moleküle in den Komponenten mit niedrigerem Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 2-5 und in den Komponenten mit höherem Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 6-50 beträgt, und wobei das numerische Durchschnittsmolgewicht der Komponenten mit niedrigem Molgewicht kleiner ist als das Sechsfache des Durchschnittsmolgewichts des Ausgangspolyolefins, und das Gewichtsverhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu den Komponenten mit niedrigem Molgewicht 0,01-5 beträgt.
- 25 2. Zusatzstoffkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das numerische Durchschnittsmolgewicht der Polyolefin-Kette 600-50.000, vorzugsweise 800-6000 beträgt.
- 30 3. Zusatzstoffkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie an Polyolefinketten durchschnittlich 1,3-3 Bernsteinsäureanhydrid-Derivate trägt.
- 35 4. Zusatzstoffkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie an einer Polyolefinkette gleiche oder verschiedene Bernsteinsäureanhydrid-Derivate trägt.
- 40 5. Zusatzstoffkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Moleküle mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydrid-Derivaten 0,5-5 Gew.% beträgt.
- 45 6. Zusatzstoffkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten mit höherem Molgewicht zu den Komponenten mit niedrigem Molgewicht 0,01-3 beträgt.
- 50 7. Verfahren zur Herstellung von aschefreien, detergierend-dispergierend wirkenden Zusatzstoffkompositionen enthaltend Polyolefin-Bernsteinsäureanhydrid-Derivate oder deren ölichen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Polyolefin mit gleichem numerischen Durchschnittsmolgewicht Maleinsäureanhydrid addiert, wobei das Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/Polyolefin 1,5-3,5 beträgt, und die Addition in 20-75 Gew.% eines, eine homogene Phase gewährleistenden Lösungsmittels, bezogen auf die Reaktionsmischung, in Gegenwart von 5-25 Gew.% eines Radikalinitiators und 0,01-15 Gew.% eines nebenreaktionsinhibitierenden Reagens, bezogen auf das Maleinsäureanhydrid, bei einem Druck von $1-5 \times 10^2$ kPa, einer Temperatur von 110-180°C, einer Zeitdauer von 1-16 Stunden und einer Maleinsäureanhydridkonzentration unter 50 mg/g durchgeführt wird, und das erhaltene
- 55

Zwischenprodukt, in welchem ein Polyolefmolekül durchschnittlich 1, 3-6 Bernsteinsäureanhydrid-Derivate trägt, die Menge der Moleküle mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydrid-Derivate 0,1-15 Gew.% beträgt und die Verbreitung der Molgewichtsverteilung bezogen auf das Ausgangspolyolefin, höchstens 50%, beträgt, gewünschtenfalls mit Schmierölraffinat verdünnt, mit 0,5-5 Gew.% Filtrierhilfsstoff geklärt und filtriert wird, dann das Zwischenprodukt mit einer oder mehreren, mindestens bifunktionalen Verbindung, die Amin- und/oder Hydroxygruppen enthält, umgesetzt wird, wobei das Molverhältnis der Bernsteinsäureanhydrid-Derivate zu der Verbindung, die Amin- und/oder Hydroxygruppen enthält, 0,7-5,5 beträgt, und die Acylierung in Gegenwart von bezogen auf die Reaktionsmischung 0,1-2 Gew.% eines Katalysators, bei einem Druck von $1-6 \times 10^2$ kPa, einer Temperatur von 120-235°C und einer Zeitdauer von 2-15 Stunden durchgeführt, und die erhaltene Komposition gewünschtenfalls auf bekannte Weise modifiziert, verdünnt und filtriert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyolefin mit einem numerischen Durchschnittsmolgewicht von 600-50.000, vorzugsweise 800-6000 verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Addition ein Lösungsmittel verwendet, welches mindestens zu 5 Gew.% aus Komponenten mit einem Siedepunkt von 110-250°C besteht und in welchem mindestens 20% der Kohlenstoffatome in Aromatenbindung steht.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Acylierung als Katalysator eine saure oder basische Verbindung, vorzugsweise Petroleumssulfonsäure, Schwefelsäure, Triethanolamin oder Ethanolamin, oder Ionenaustauscherharz verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Modifizierung mit Verbindungen, die Bor, Schwefel, Kupfer und/oder Molybdän enthält, und/oder mit Polyalkenylbernsteinsäure-imid oder -esteramid durchführt.
12. Zwischenprodukt zur Herstellung von aschefreien, detergierend-dispergierend wirkenden Zusatzstoffkompositionen enthaltend Polyolefin-Bernsteinsäureanhydrid-Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Komponenten besteht, die an Polyolefinketten mit gleichem numerischen Durchschnittsmolgewicht durchschnittlich 1,3-6 Bernsteinsäureanhydrid-Derivate tragen, wobei die Menge der Moleküle mit mehr als drei Bernsteinsäureanhydrid-Derivate 0,1-15 Gew.% beträgt und die Verbreiterung der Molgewichtsverteilung, bezogen auf das Ausgangspolyolefin, höchstens 50% beträgt.
13. Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man an Polyolefin mit gleichem numerischen Durchschnittsmolgewicht Maleinsäureanhydrid addiert, wobei das Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/Polyolefin 1,5-3,5 beträgt, und die Addition bezogen auf die Reaktionsmischung in 20-75 Gew.% eines, eine homogene Phase gewährleistenden Lösungsmittels, in Gegenwart von, bezogen auf das Maleinsäureanhydrid, 5-25 Gew.% eines Radikalinitiators und 0,01-15 Gew.% eines Nebenreaktionen inhibierenden Reagens, bei einem Druck von $1-5 \times 10^2$ kPa, einer Temperatur von 110-180°C, einer Zeitdauer von 1-16 Stunden und einer Maleinsäureanhydridkonzentration unter 50 mg/g durchgeführt wird.

Claims

1. Ash-free additive composition with a detergent and dispersant activity, containing polyolefin-succinic acid anhydride derivatives or an oily solution thereof, which can be used in lubricant preparations for combustion engines, characterised in that it consists of components which carry on average 1.3 - 6 succinic acid anhydride derivative on polyolefin chains having the same average numerical molecular weight, the quantity of molecules with more than three succinic acid anhydride derivatives being 0.1 - 15 wt.%, whilst the derivative may be an imide and/or ester and/or amide and/or ester amide derivative, and the additive composition contains at least two components having different average numerical molecular weights, one lower and one higher, whilst the number of molecules bound by carboxyl groups in the components of lower average molecular weight is on average 2 - 5 and in the components with a higher average molecular weight is 6- 50 on average, and the average numerical molecular weight of the components of lower molecular weight is less than six times the average molecular weight of the starting polyolefin, and the weight ratio of the components of higher molecular weight to the components of lower molecular weight is 0.01 - 5.
2. Additive composition according to claim 1, characterised in that the average numerical molecular weight of the

polyolefin chain is 600 - 50,000, preferably 800 - 6,000.

3. Additive composition according to claim 1, characterised in that it carries on average 1.3 - 3 succinic acid anhydride derivatives on polyolefin chains.

5 4. Additive composition according to claim 1, characterised in that it carries identical or different succinic acid anhydride derivatives on one polyolefin chain.

10 5. Additive composition according to claim 1, characterised in that the quantity of molecules having more than three succinic acid anhydride derivatives is 0.5 - 5 wt.%.

15 6. Additive composition according to claim 1, characterised in that the weight ratio of the components of higher molecular weight to the components of lower molecular weight is 0.01 - 3.

20 7. Process for preparing ash-free additive compositions with a detergent and dispersant activity, containing polyolefin-succinic acid anhydride derivatives or oily solutions thereof, characterised in that maleic acid anhydride is added to polyolefin with the same average numerical molecular weight, the molar ratio of maleic acid anhydride to polyolefin being 1.5 - 3.5, and the addition is carried out in 20-75 wt.%, based on the reaction mixture, of a solvent which guarantees a homogeneous phase, in the presence of 5-25 wt.% of a radical initiator and 0.01-15 wt.%, based on the maleic acid anhydride, of a reagent which inhibits side reactions, at a pressure of 1-5 X 10² kPa, a temperature of 110-180°C, for a period of 1-16 hours and at a maleic acid anhydride concentration of less than 50 mg/g, and the intermediate product thus obtained, in which one polyolefin molecule carries on average 1.3-6 succinic acid anhydride derivatives, the quantity of molecules having more than three succinic acid anhydride derivatives is 0.1-15 wt.% and the spread of the molecular weight distribution based on the starting polyolefin is not more than 50%, is diluted with refined lubricating oil if desired, clarified with 0.5-5 wt.% of filter adjuvant, then the intermediate product is reacted with one or more at least bifunctional compounds which contain amino and/or hydroxy groups, the molar ratio of the succinic acid anhydride derivatives to the compound which contains the amino and/or hydroxy groups being 0.7-5.5, and the acylation is carried out in the presence of 0.1-2 wt.%, based on the reaction mixture, of a catalyst, at a pressure of 1-6 X 10² kPa, at a temperature of 120-135°C and over a period of 2-15 hours, and, if desired, the resulting composition is modified, diluted and filtered in a known manner.

30 8. Process according to claim 7, characterised in that polyolefin with an average numerical molar weight of 600-50,000, preferably 800-6,000, is used.

35 9. Process according to claim 7, characterised in that a solvent is used during the addition which is made up of at least 5 wt.% of components with a boiling point of 110-250°C and in which at least 20% of the carbon atoms are aromatically bound.

40 10. Process according to claim 7, characterised in that the catalyst used in the acylation is an acidic or basic compound, preferably petroleum sulphonic acid, sulphuric acid, triethanolamine or ethanolamine, or ion exchange resin.

45 11. Process according to claim 7, characterised in that the modification is carried out with compounds which contain boron, sulphur, copper and/or molybdenum, and/or with polyalkenylsuccinic acid imide or ester amide.

50 12. Intermediate product for the preparation of ash-free additive compositions with a detergent and dispersant activity, containing polyolefin-succinic acid anhydride derivatives, characterised in that it consists of compounds which carry on average 1.3-6 succinic acid anhydride derivatives on polyolefin chains having the same average numerical molecular weight, the quantity of molecules with more than three succinic acid anhydride derivatives being 0.1 - 15 wt.%, and the spread of the molecular weight distribution, based on the starting olefin, being not more than 50%.

55 13. Process for preparing intermediate products according to claim 12, characterised in that maleic acid anhydride is added to polyolefin with the same average numerical molecular weight, the molar ratio of maleic acid anhydride to polyolefin being 1.5 - 3.5, and the addition is carried out in 20-75 wt.%, based on the reaction mixture, of a solvent which guarantees a homogeneous phase, in the presence of 5-25 wt.% of a radical initiator and 0.01-15 wt.%, based on the maleic acid anhydride, of a reagent which inhibits side reactions, at a pressure of 1-5 X 10² kPa, a temperature of 110-180°C, for a period of 1-16 hours and at a maleic acid anhydride concentration of less than 50 mg/g.

Revendications

1. Composition d'additifs à action détergente et dispersante, exempte de cendres, contenant des dérivés polyoléfiniques de l'anhydride succinique ou des solutions huileuses de ceux-ci et utilisable dans des préparations d'huiles lubrifiantes pour moteurs à combustion interne, caractérisée en ce qu'elle comprend des composants portant en moyenne de 1,3 à 6 dérivés de l'anhydride succinique sur des chaînes de polyoléfines ayant le même poids moléculaire numérique moyen, la quantité de molécules ayant plus de trois dérivés de l'anhydride succinique étant de 0,1 à 15 % en poids et le dérivé pouvant être un dérivé imide et/ou ester et/ou amide et/ou estéramide, et en ce que la composition d'additifs contient au moins deux composants ayant des poids moléculaires numériques moyen différentes : un plus faible et un plus élevé, le nombre des molécules liées par des groupes carboxyle étant de 2 à 5 en moyenne dans les composants de plus bas poids moléculaire moyen et de 6 à 50 en moyenne dans les composants de plus haut poids moléculaire moyen, le poids moléculaire numérique moyen des composants de plus bas poids moléculaire étant inférieur à six fois le poids moléculaire moyen de la polyoléfine de départ et le rapport en poids des composants ayant le plus haut poids moléculaire sur les composants ayant le plus bas poids moléculaire étant de 0,01 à 5.
2. Composition d'additifs selon la revendication 1, caractérisée en ce que le poids moléculaire numérique moyen de la chaîne de polyoléfine est de 600 à 50000, de préférence de 800 à 6000.
3. Composition d'additifs selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle porte en moyenne de 1,3 à 3 dérivés de l'anhydride succinique sur des chaînes de polyoléfines.
4. Composition d'additifs selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle porte des dérivés de l'anhydride succinique identiques ou différents sur une chaîne de polyoléfine.
5. Composition d'additifs selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de molécules ayant plus de trois dérivés de l'anhydride succinique est de 0,5 à 5 % en poids.
6. Composition d'additifs selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids des composants ayant le plus haut poids moléculaire sur les composants ayant le plus bas poids moléculaire est de 0,01 à 3.
7. Procédé de production de compositions d'additifs à action détergente et dispersante, exemptes de cendres, contenant des dérivés polyoléfiniques de l'anhydride succinique ou des solutions huileuses de ceux-ci, caractérisé en ce que l'on additionne de l'anhydride maléique à de la polyoléfine de poids moléculaire numérique moyen identique, le rapport molaire de l'anhydride maléique sur la polyoléfine étant de 1,5 à 3,5 et l'addition se faisant dans 20 à 75 % en poids, ramené au mélange réactionnel, d'un solvant garantissant une phase homogène, en présence de 5 à 25 % en poids d'un amorceur radicalaire et de 0,01 à 15 % en poids d'un réactif inhibant les réactions secondaires, ramenés à l'anhydride maléique, sous une pression de 1 à 5×10^2 kPa, à une température de 110 à 180 °C, pendant une durée de 1 à 16 heures et avec une concentration de l'anhydride maléique inférieure à 50 mg/g, et si on le souhaite, on dilue le produit intermédiaire obtenu, dans lequel une molécule de polyoléfine porte en moyenne de 1,3 à 6 dérivés de l'anhydride succinique, la quantité des molécules portant plus de trois dérivés de l'anhydride succinique est de 0,1 à 15 % en poids et la dispersion de la distribution des poids moléculaires ramenée à la polyoléfine de départ est de 50 % au maximum, avec un produit de raffinage d'huile lubrifiante, on le clarifie avec 0,5 à 5 % en poids d'un adjuant de filtration et on le filtre, puis on fait réagir le produit intermédiaire avec un ou plusieurs composés au moins difonctionnels contenant des groupes amines et/ou hydroxy, le rapport molaire du dérivé d'anhydride succinique sur le composé contenant des groupes amines et/ou hydroxy étant de 0,7 à 5,5 et on réalise l'acylation en présence de 0,1 à 2% en poids d'un catalyseur, ramené au mélange réactionnel, sous une pression de 1 à 6×10^2 kPa, à une température de 120 à 235 °C et pendant une durée de 2 à 15 heures, et, si on le souhaite, on modifie, on dilue et on filtre d'une manière connue la composition ainsi obtenue.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise de la polyoléfine ayant un poids moléculaire numérique moyen de 600 à 50000, de préférence de 800 à 6000.
9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise dans la réaction d'addition un solvant composé pour au moins 5 % en poids de composants ayant un point d'ébullition de 110 à 250 °C et dans lequel au moins 20 % des atomes de carbone sont inclus dans une liaison aromatique.
10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur lors de l'acylation un composé

acide ou basique, de préférence de l'acide sulfonique de pétrole, de l'acide sulfurique, de la triéthanolamine ou de l'éthanolamine, ou bien une résine échangeuse d'ions.

5 11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on effectue la modification avec des composés contenant du bore, du soufre, du cuivre et/ou du molybdène, et/ou avec de l'imide ou esteramide poly-alcénylsuccinique.

10 12. Produit intermédiaire de la fabrication de compositions d'additifs à action détergente et dispersante, exemptes de cendres, contenant des dérivés polyoléfiniques de l'anhydride succinique, caractérisé en ce qu'il se compose de composants portant en moyenne de 1,3 à 6 dérivés de l'anhydride succinique sur des chaînes de polyoléfines ayant le même poids moléculaire numérique moyen, la quantité de molécules ayant plus de trois dérivés de l'anhydride succinique étant de 0,1 à 15 % en poids et la dispersion de la distribution des poids moléculaires, ramenée à la polyoléfine de départ, est de 50 % au maximum.

15 13. Procédé de fabrication de produits intermédiaires selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on additionne de l'anhydride maléique à de la polyoléfine de poids moléculaire numérique moyen identique, le rapport molaire de l'anhydride maléique sur la polyoléfine étant de 1,5 à 3,5 et l'addition se faisant dans 20 à 75 % en poids, ramené au mélange réactionnel, d'un solvant garantissant une phase homogène, en présence de 5 à 25 % en poids d'un amorceur radicalaire et de 0,01 à 15 % en poids d'un réactif inhibant les réactions secondaires, ramenés à l'anhydride maléique, sous une pression de 1 à 5×10^2 kPa, à une température de 110 à 180 °C, pendant une 20 durée de 1 à 16 heures et avec une concentration de l'anhydride maléique inférieure à 50 mg/g.

25

30

35

40

45

50

55